

B580

P04NM-030EP

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001192864  
PUBLICATION DATE : 17-07-01

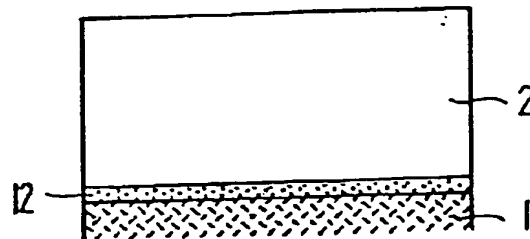
APPLICATION DATE : 24-12-99  
APPLICATION NUMBER : 11367844

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : ODA KAZUHIKO;

INT.CL. : C23C 30/00 C10M103/02 C10M103/04  
C10M103/06 C10M105/06 C23C 14/06  
C23C 16/27 C23C 16/30 C23C 28/00 //  
C10N 30:06

TITLE : HARD FILM AND COATED MEMBER



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film and a coated member having a low friction coefficient and best suited for utilization in a lubricating oil.

SOLUTION: This coated member is obtained by providing the surface of a base material 1 with a film 2. This film is provided at least on a part of a sliding face. The film 2 is provided with a layer essentially consisting of carbon. Then, the coated member is used in the presence of lubricating oil. The lubricating oil desirably contains an aromatic compound.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192864

(P2001-192864A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 3 C 30/00		C 2 3 C 30/00	C 4 H 1 0 4
C 1 0 M 103/02		C 1 0 M 103/02	Z 4 K 0 2 9
103/04		103/04	4 K 0 3 0
103/06		103/06	4 K 0 4 4
105/06		105/06	

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-367844	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年12月24日 (1999. 12. 24)	(72) 発明者	入江 美紀 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-370256	(72) 発明者	織田 一彦 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
(32) 優先日	平成10年12月25日 (1998. 12. 25)	(74) 代理人	100100147 弁理士 山野 宏 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-195099		
(32) 優先日	平成11年7月8日 (1999. 7. 8)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-304284		
(32) 優先日	平成11年10月26日 (1999. 10. 26)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質被膜及び被覆部材

## (57) 【要約】

【課題】 摩擦係数が低く、潤滑油下での利用に最適な被膜と被覆部材を提供する。

【解決手段】 基材1上に被膜2を設けた被覆部材である。この被膜は摺動面の少なくとも一部に設ける。被膜2は炭素を主成分とする層を具える。そして、この被覆部材を潤滑油の存在下で用いる。潤滑油には芳香族化合物を含有することが望ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 潤滑剤の存在下で使用され、炭素を主成分とする層を具えることを特徴とする硬質被膜。

【請求項2】 前記硬質被膜が実質的に炭素と水素のみからなることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項3】 前記硬質被膜は、他の化合物として、さらに周期律表第IVa、Va、VIa族元素、鉄族金属、AlおよびSi、ならびにこれらの炭化物、窒化物および炭窒化物から選択された少なくとも一種を含み、この他の化合物が非晶質であることを特徴とする請求項1記載の硬質被膜。

【請求項4】 前記硬質被膜は、炭素を主成分とする層と、他の化合物層とが交互に積層され、

他の化合物層は、周期律表第IVa、Va、VIa族元素、鉄族金属、AlおよびSi、ならびにこれらの炭化物、窒化物および炭窒化物から選択された少なくとも一種を含み、他の化合物層の1層当たりの厚みが0.0005〜0.6 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載の硬質被膜。

【請求項5】 前記硬質被膜は、炭素を主成分とする層の中に他の化合物が粒状に複合され、

他の化合物は、周期律表第IVa、Va、VIa族元素、鉄族金属、AlおよびSi、ならびにこれらの炭化物、窒化物および炭窒化物から選択された少なくとも一種を含み、他の化合物の粒径が0.001〜0.5 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項6】 前記硬質被膜の厚みが0.05〜100 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項7】 前記硬質被膜は、非晶質で、ヌーブ硬度(Hk)が1800kg/mm<sup>2</sup>以上、8000kg/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項8】 前記硬質被膜は、非晶質で、表面の粗さRaが0.005 $\mu$ m以上、0.2 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項9】 前記硬質被膜は、非晶質で、ヌーブ硬度(Hk)が1800kg/mm<sup>2</sup>以上、8000kg/mm<sup>2</sup>以下で、かつ表面の粗さRaが0.005 $\mu$ m以上、0.2 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項10】  $Ra \times Hk = A$ とした場合のAが500以下であることを特徴とする請求項9に記載の硬質被膜。

【請求項11】 ヌーブ硬度が2000kg/mm<sup>2</sup>以上、6000kg/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項7または8に記載の硬質被膜。

【請求項12】 514.5nmの波長を持つアルゴンイオンレーザーを用いたラマン分光分析により得られるラマンスペクトルにおいて、波数500以上1000cm<sup>-1</sup>以下にピークを有することを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項13】 波数500以上1000cm<sup>-1</sup>以下に存在するピークの強度(I600)と1340cm<sup>-1</sup>付近に存在するピークの強度(I1340)との強度比(I600/I1340)が0.02以

上2.5以下であることを特徴とする請求項12記載の硬質被膜。

【請求項14】 波数500以上1000cm<sup>-1</sup>以下に存在するピークの積分強度(S600)と1340cm<sup>-1</sup>付近に存在するピークの積分強度(S1340)との強度比(S600/S1340)が0.01以上2.5以下であることを特徴とする請求項12または13に記載の硬質被膜。

【請求項15】 実質的に炭素のみからなり、514.5nmの波長を持つアルゴンイオンレーザーを用いたラマン分光分析により得られるラマンスペクトルにおいて、1560cm<sup>-1</sup>付近のピークの強度(I1560)と1340cm<sup>-1</sup>付近のピークの強度(I1340)との比(I1340/I1560)が0.1以上1.2以下であることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項16】 実質的に炭素のみからなり、514.5nmの波長を持つアルゴンイオンレーザーを用いたラマン分光分析により得られるラマンスペクトルにおいて、1560cm<sup>-1</sup>付近のピークの積分強度(S1560)と1340cm<sup>-1</sup>付近のピークの積分強度(S1340)との比(S1340/S1560)が0.3以上3以下であることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項17】 実質的に炭素のみからなり、514.5nmの波長を持つアルゴンイオンレーザーを用いたラマン分光分析により得られるラマンスペクトルにおいて、1560cm<sup>-1</sup>付近のピークが1560cm<sup>-1</sup>以上1580cm<sup>-1</sup>以下に存在することを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項18】 前記硬質被膜の被膜密度が2.6〜3.6g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項19】 実質的に炭素のみからなることを特徴とする請求項1、12〜14、18のいずれかに記載の硬質被膜。

【請求項20】 前記硬質被膜におけるSP<sup>2</sup>結合を有する炭素成分が、1〜40at.%であることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項21】 前記硬質被膜の膜厚が0.05 $\mu$ m〜10 $\mu$ mであることを特徴とする請求項7〜20のいずれかに記載の硬質被膜。

【請求項22】 潤滑剤が、芳香族化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の硬質被膜。

【請求項23】 潤滑剤が、エンジン油、軽油、ガソリン油、ギヤ油、タービン油、スピンドル油、マシン油、モービル油、航空潤滑油およびグリースよりなる群から選択された1種であることを特徴とする請求項1に記載の硬質被膜。

【請求項24】 基材の少なくとも一部に硬質被膜が形成された被覆部材であって、前記硬質被膜が請求項1〜23のいずれかに記載の硬質被膜であることを特徴とする被覆部材。

【請求項25】 基材と硬質被膜との間に中間層を具

え、

この中間層は、周期律表4a, 5a, 6a族の元素、鉄族金属、AlおよびSiならびにこれらの窒化物、炭化物、炭窒化物から選択された少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項24記載の被覆部材。

【請求項26】 中間層の厚みが0.01~1 $\mu$ mであることを特徴とする請求項25に記載の被覆部材。

【請求項27】 基材が、セラミックス、鉄系合金、アルミニウム合金および鉄系焼結体よりなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項24に記載の被覆部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素を主成分とする硬質被膜と被覆部材に関するものである。特に、耐摩耗性、低摩擦係数、低相手攻撃性（相手材の摩耗量が少ない）、耐食性および表面保護機能向上のため、産業、一般家庭分野において潤滑剤の存在下において利用される硬質被膜と被覆部材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車のエンジン、燃料ポンプ、各種機械などの摺動部に利用される部品に、その摺動性を高めるための表面処理が施されてきた。摺動性は、耐摩耗性、耐焼き付き性、摩擦係数によって決定される。これらの性質を向上するために、部材表面を窒化処理、メッキ処理、溶射処理、物理的蒸着法によって改質または被覆することが試みられてきた。中でも、物理的蒸着法による表面被覆は、優れた摺動性を示すということが知られている（例えば特公平1-52471号公報、特開昭62-120471号公報）。

【0003】特に、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）、i-C、アモルファスカーボンなどと呼ばれている硬質カーボン膜は、部品表面に形成することで、部品の摺動性を向上する材料として知られている。DLCは、炭素が主成分であり、ときには水素を含んでおり、炭素原子がSP<sup>2</sup>結合やSP<sup>3</sup>結合を有しているながら、全体として非晶質の材料である。そして、その膜特性と表面平滑性から摩擦係数が低く、耐摩耗性が高いことが知られており、広く利用されている。

【0004】内燃機関、各種機械などの摺動部に利用される部品の多くは潤滑油下で利用される。また、近年、環境問題への取り組みから、これらの部品で発生する摩擦損失を低減することが強く望まれており、材質面からみると潤滑油下の摩擦係数の低減、耐摩耗性を向上することが必要である。

【0005】潤滑油下の摩擦力は、次式のように、固体-固体の接触で発生する摩擦力和潤滑油同士を引き離すのに必要なせん断力の和で決定される。

$$F = A \{ \alpha S_m + (1 - \alpha) S_l \} \quad \dots \quad (式1)$$

F：摩擦力、A：荷重、 $\alpha$ ：摺動面における固体-固体

接触の割合、 $S_m$ ：固体-固体接触の摩擦係数、 $S_l$ ：潤滑油同士の摩擦係数

【0006】従って、潤滑油下の摩擦係数を低減させるためには、（1）固体-固体の摩擦係数 $S_m$ を減らす、（2）固体-固体接触の割合 $\alpha$ を減らす（潤滑油での潤滑割合を増やす）ことが考えられている。

【0007】現在のところ（1）に対しては、部品表面を窒化処理、メッキ処理、溶射処理、CVD法、PVD法によって改質または被覆することが有効だと考えられており、この試みは、従来材に比べると格段の効果を発揮している。

【0008】また、（2）に関しては、部品表面を超研磨加工して表面粗さを小さくし、固体-固体接触の割合を減らす方法や、部品表面に適当なくぼみを形成し、潤滑油の油膜を形成しやすくして油膜厚みを増すことで、潤滑油での潤滑割合を増やすなどの試みがされている。

【0009】一方、主に磁気記録媒体の保護層としてもDLCは用いられている。この分野では、DLC被膜の構造をラマン分光分析、EELS（電子エネルギー損失分光）、赤外分光分析などで解析している。特に、摩擦係数を保持したまま更に耐久性を上げたり、また摩擦係数をも減少させることを目的として、ラマン分光分析を行って、ラマンスペクトルの形状を規定する提案がなされている。例えば、次の文献が知られている。

【0010】1550 $\text{cm}^{-1}$ 付近と1340 $\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるピークの強度比を規定するもの：特開平2-29919号、同3-37109号、同5-151560号、同5-174368号、同5-325175号公報

【0011】面積強度比を規定するもの：特開平6-111287号、同6-267063号、同6-349055号、同7-85465号、同7-192254号、同9-91686号、同10-91935号公報

【0012】これらのピークの蛍光強度比を規定するもの：特開平8-329450号、同9-153213号、同11-25441号、同11-86275号、同10-49856号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかし、硬質カーボン膜が潤滑油中で適用された例はなく、潤滑油中での用途に対する被膜条件の最適化もなされていない。また、DLCの硬度を規定した例が数例ある（特開平1-226711号公報、特開平5-117087号公報、特開平9-40494号公報、特開平5-117856号公報）。これらはいずれもDLCと基材との密着力の改善を目的としており、潤滑油中における被膜条件の最適化を目的としたものではない。

【0014】「固体-固体の摩擦係数 $S_m$ を減らすこと」に関しては、現状、耐摩耗性と低摩擦係数を兼ね備えたと言われる材料、例えばDLCでも摩擦係数は0.1程度であり、これ以上に摩擦係数を低減させる材料の創製は困難が予想される。従って、「固体-固体の摩擦係数 $S_m$ を減らすこと」のみによって潤滑油下の摩擦係数を更に低下させることは難しい。

【0015】また、「固体-固体接触の割合 $\alpha$ を減らすこと」に関しては、部品の使用条件がより過酷になる中、潤滑油不足の下で摺動されることもあり、部品の摩耗が生じる。超研磨加工やくぼみの導入は、摩耗によってその表面形態が変化してしまうと効果を発揮できなくなると言う問題があった。

【0016】一方、磁気記録媒体の保護層としてのDLCに関する文献は、全てCVD法やスパッタ法を用いて作製された硬質カーボン被膜についてのものである。また、これら硬質カーボン膜は約20at%以上の水素を含有している。さらに、膜厚は磁気記録媒体の保護層としての機能上、0.1 $\mu$ m未満と非常に薄い。

【0017】それに対して、自動車のエンジン、燃料ポンプ、各種機械などの摺動部に利用される部品を対象とした場合、これらの使用領域は、磁気記録媒体に比べ、より高い耐久性が要求される。これらの目的に対しては、特開平5-296248号、同5-186287号公報などが提案されているが、更なる低摩擦係数化、耐摩耗性向上などが求められている。

【0018】従って、本発明の主目的は、耐摩耗性大、耐焼き付き性大、相手攻撃性小という特性を有したまま、潤滑油中の低摩擦係数化、耐摩耗性向上を図ることができる硬質被膜とその被覆部材とを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明の硬質被膜は、上記の目的を達成するためになされたもので、潤滑剤の存在下で使用され、炭素を主成分とする層を具えることを特徴とする。以下、各構成要件を詳しく説明する。

【0020】(潤滑剤) 本発明硬質被膜は、大気中でもその効果を発揮することができるが、潤滑剤の存在下において低摩擦係数化の効果が大きい。潤滑剤は、エンジン油、軽油、ガソリン油、ギヤ油、タービン油、スピンドル油、マシン油、モービル油、航空潤滑油およびグリースよりなる群から選択された1種が好ましい。特に、請求項3～5の場合の潤滑剤は、前記の潤滑油に芳香族化合物を含ませたものが好ましい。芳香族化合物とは、ベンゼン核を持つ炭素環式化合物で、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族炭化水素とその誘導体を包括する有機化合物群を言う。この芳香族化合物の含有量は、潤滑油中の全炭素量に対して芳香族環を形成している炭素の割合が5重量%以上となるようにすることが好ましい。この割合が5重量%未満では潤滑性の向上効果が少ない。

【0021】なお、DLCが芳香族化合物を含有した潤滑油下において、それを含んでいない潤滑油下と比べて摩擦係数を低減させ、耐摩耗性が向上する原因は明らかでないが、潤滑油での潤滑割合が増えているのではないかと考えられる。摺動状態における材料表面での潤滑油分子は、ファンデルワールス力によって吸着している。こ

の吸着力が高ければ、強固な油膜が形成されて油膜厚みが増し、潤滑油での潤滑割合が増える。芳香族化合物はDLC表面との吸着力が高いため、強固な油膜が形成されやすく、摩擦面間の距離を増やすことで、潤滑油下における潤滑割合が増加していると考えられる。このように、潤滑油の油膜厚さが厚くなって、潤滑油での潤滑割合が高くなり、固体-固体接触の面積が低くなるために、結果的に摺動時の摩耗量が減少すると思われる。

【0022】(硬質被膜の組成と構造) 炭素を主成分とする層の典型例としてはDLCが挙げられる。ここに言うDLCには、実質的に炭素のみからなるもの及び実質的に炭素と水素のみからなるものの双方を含む。「実質的に炭素のみからなる」とは、作製上避けることのできない不純物としての他元素を除くいかなる元素も被膜中に含有されていないということである。硬質被膜の場合、特に成膜時の反応雰囲気中に存在する水素を含有している例が多い。ただし、本発明における実質的に炭素のみからなる硬質被膜の水素含有率は5at%以下、より好ましくは1at%以下である。

【0023】水素含有率の低い硬質被膜は、水素を含まない雰囲気中で成膜することで実現できる。また、水素を含む雰囲気中で成膜する場合でも、アセチレンやベンゼン等、メタンに比べて水素含有率の低いガスを用いることが好ましい。

【0024】被膜構造としては、例えば、図1に示すように、基材1上に形成された被覆2がDLCのみからなることが好ましい。ただし、DLC被覆に他の化合物が複合されていてよい。複合する他の化合物としては、周期律表第IVa、Va、VIa族元素、鉄族金属、AlおよびSi、ならびにこれらの炭化物、窒化物および炭窒化物から選択された少なくとも一種を含むものが挙げられる。また、複合の仕方には次の構成がある。

【0025】①DLCが他の元素と化合物層3を形成している(図2)。この場合、他の元素とDLCが原子レベルで混在して結合しており、他の元素とDLCが混在しているのは元素分析で確認されるが、XRD(X-ray diffraction) 回折のピークは観察されない。

【0026】②DLCのみからなる被覆層4の中に他の化合物粒子5が複合されている(図3A)。他の化合物が粒状に複合しているとは、透過電子顕微鏡による観察で、明確な積層構造が観察されず、かつXRD回折で他の化合物の回折ピークが観察された場合である。このときのXRD回折の半価幅から他の化合物の粒径を算出できる。他の化合物の粒径は0.001～0.5 $\mu$ mとすることが好ましい。後述する試験では、粒径が0.001 $\mu$ m未満の他の化合物は確認されなかった。また、粒径が0.5 $\mu$ mを越えると他の化合物の摩擦摩耗特性の影響がでてきて、摩擦係数が急激に高くなる。

【0027】③DLCのみからなる被覆層6と、他の化合物層7とが交互に積層されている(図3B)。これは、

透過電子顕微鏡による観察で、明確な積層構造が観察された場合である。他の化合物層の1層当たりの厚みは0.0005~0.6 $\mu\text{m}$ とすることが望ましい。各層の厚みは以下のようにして求められる。まずDLCのみからなる被覆層と他の化合物からなる被覆層の各々の成膜速度を求める。そして、一層を形成するために要した時間から一層あたりの層厚を求める。透過電子顕微鏡によって、積層構造が観察される限界の層厚を調査したところ、0.0005 $\mu\text{m}$ 未満以下では積層構造が観察されなかった。また、0.6 $\mu\text{m}$ を越えると摩擦係数が増加した。他の化合物は、DLCのみからなる被覆に比較して、一般的に摩擦係数が高いため、層厚が厚くなると、他の化合物の摩擦係数特性の影響がでてきて、摩擦係数が急激に高くなる。従って、積層構造の被覆の最表面にはDLCのみからなる層を形成することが好適である。

【0028】なお、「DLCのみからなる部分(層)」、「DLCが他の元素と化合物を形成している部分(層)」、「DLCの中に他の化合物が粒状に複合されている部分(層)」および「他の化合物部分(層)」を適宜組み合わせる粒状複合構造または積層構造としてもよい。すなわち、図4(A)に示すように、被覆全体を粒状部8と残部9とから構成される粒状複合構造とし、この粒状部8または残部9の各々を「DLCのみからなる部分」、「DLCが他の元素と化合物を形成している部分」、「DLCの中に他の化合物が粒状に複合されている部分」または「他の化合物部分」で構成する。また、図4(B)に示すように、被覆全体を第一層10と第二層11とからなる積層構造とし、第一層10または第二層11の各々を「DLCのみからなる層」、「DLCが他の元素と化合物を形成している層」、「DLCの中に他の化合物が粒状に複合されている層」または「他の化合物層」で構成する。そして、特に「DLCが他の元素と化合物層3を形成している複合構造」と「③積層構造」の場合に、「他の元素」は非晶質であってもよい。

【0029】(被膜の硬度) 硬質被膜のヌープ硬度(Hk)を1800kg/mm<sup>2</sup>以上、8000kg/mm<sup>2</sup>以下とすることが望ましい。特に、ヌープ硬度は2000kg/mm<sup>2</sup>以上、6000kg/mm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。

【0030】硬度の測定は、押し込み式で行う。ダイヤモンド製のヌープ圧子を用い、荷重50g、荷重負荷時間10秒間とし、測定値10点の平均値とする。被膜表面の凹凸が大きく圧痕の形状が見えにくい時は、#8000のダイヤモンドペーストでバフ研磨を施し、圧痕形状が観察できるようにする。

【0031】硬度の増加が摩擦係数の減少を引き起こす原因は明らかではないが以下のように考えている。一般に摩擦力は、真実接触面積と荷重に比例する。固体同士が接触するとき、巨視的な見かけの接触面全体が当たるのではなく、表面の粗さやうねり等の微視的な突起部分が接触する。これが真実接触面積である。この真実接触

面積が大きくなると摩擦力が大きくなり、摩擦係数も高くなる。突起部分である真実接触面は荷重の増加に伴って弾性限を越えて塑性変形に推移し、真実接触面積は増加する。ここで、表面硬度を増加させると物質の弾性率及び弾性限も高くなるために、同じ荷重であっても変形量が少なくなり、真実接触面積は減少する。つまり、表面硬度の増加は真実接触面積を減少させ、結果として、摩擦力を減少させる。

【0032】(被膜の表面粗さ) 硬質被膜の表面の粗さは、中心線平均粗さRaを0.005 $\mu\text{m}$ 以上、0.2 $\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。

【0033】硬質被膜の表面粗さを上記範囲とすれば、潤滑油中の摩擦係数が低減できる。先に述べた真実接触面積は、表面の突起が多い、即ちRaが大きい場合に増加する。従って、Raが0.2 $\mu\text{m}$ 以下であれば、潤滑油中の摩擦係数は、単に高硬度(1800以上8000以下)である被膜より低くなる。表面粗さは低いほど好ましいが、Raが0.005 $\mu\text{m}$ 未満の被膜を作製することは技術的に難しい。従って、より低い摩擦係数を実現するためには、Raが0.005 $\mu\text{m}$ 以上、0.2 $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。表面粗さRaの測定方法はJIS B0601に規定の方法に準じて測定する。具体例的には、測定距離2.5mm、測定スピード0.3mm/s、Cut-off値0.8mmとして、8点測定した平均値とする。

【0034】硬質被膜の表面粗さを決定する要因のうち、最も重要なものは被膜が形成される基材の表面粗さである。そのため、被膜を形成する前に基材表面を研磨剤や砥石などによりラッピングすることでRaを減少させたりする。Raが0.2 $\mu\text{m}$ 程度であれば、研削加工で達成できる。また、被覆形成方法では、RF励起プラズマCVD法やイオンビーム蒸着法、スパッタリング法などの場合、かなり表面粗さを低減した被膜を形成できるが、真空アーク放電蒸着法の場合、特に表面粗さを0.02 $\mu\text{m}$ 以下に低減させるには、成膜終了後、被膜のラッピングを研磨剤や砥石を用いて行うことが有効である。

【0035】また、上記硬度と表面粗さの双方の条件を具えることが好ましい。その中でも、 $Ra(\mu\text{m}) \times Hk(\text{kg/mm}^2) = A$ とした場合に、数値Aが500以下であることを満たす被膜が、相手攻撃性を小さく保つ上で望ましい。被膜の硬度が高い場合、相手攻撃性が高くなる(相手材の摩耗量が大きくなる)。また、表面粗さが粗くなることでも相手攻撃性は高くなる。しかし、上記数値Aを500以下とすることで、硬度が高くても表面粗さを減少させれば相手攻撃性を低く抑えることができ、表面が粗くても硬度を減少させると相手攻撃性を低くできることを見出した。特に、相手攻撃性を低く押さえるには、300以下であることが好適である。

【0036】(被膜のスペクトル形状) 硬質被膜は、ラマンスペクトルにおける波数500以上1000 $\text{cm}^{-1}$ 以下にピークを有することが好適である。

【0037】このラマンスペクトルは、514.5nmの波長を持つアルゴンイオンレーザーを用いたラマン分光分析により得る。より詳しくは、得られたスペクトルの波形からバックグラウンドを除去した後、ガウス関数でピーク波形を分離し、各ピークを非線型最小二乗法により最適化する。

【0038】本発明の硬質被膜では、500~1000 $\text{cm}^{-1}$ の間、1340 $\text{cm}^{-1}$ 付近および1560 $\text{cm}^{-1}$ 付近の合計3箇所にピーク波形が観測される。CVDで作製された従来の硬質被膜では、500~1000 $\text{cm}^{-1}$ の間のピークは観測されない。500~1000 $\text{cm}^{-1}$ の間にピークを有する被膜構造とすることで、より一層の低摩擦係数が実現できる。

【0039】さらに、波数500以上1000 $\text{cm}^{-1}$ 以下に存在するピークの強度(1600)と1340 $\text{cm}^{-1}$ 付近に存在するピークの強度(11340)との強度比(1600/11340)が0.02以上2.5以下とすれば、低摩擦係数化と高耐摩耗性が可能となる。

【0040】これは、微小サイズのグラファイトや歪みを持った $\text{SP}^3$ 結合の量が増えることで、摩擦係数が低減すると考えられる。ここでは、ピーク強度(高さ)を用いて整理したが、ピーク積分強度比にも対応しており、ピーク積分強度比( $\text{S}_{600}/\text{S}_{1340}$ )は0.01以上2.5以下であることが望ましい。ピーク積分強度比が0.01未満である場合、摩擦係数と耐摩耗性は、従来硬質被膜と同等である。また、後述する本発明の実施形態では、ピーク強度比が2.5以上の被膜を作製することはできなかった。

【0041】また、これらの硬質被膜は、実質的に炭素のみからなることが好ましい。実質的に炭素のみからなる硬質被膜では500以上1000 $\text{cm}^{-1}$ 以下にピークが観測される。

【0042】また、実質的に炭素のみからなっている硬質膜において、ラマンスペクトルにおける1560 $\text{cm}^{-1}$ 付近にあるピークの積分強度( $\text{S}_{1560}$ )と1340 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの積分強度( $\text{S}_{1340}$ )との比( $\text{S}_{1340}/\text{S}_{1560}$ )が0.3以上3以下であれば、低摩擦係数、高耐摩耗性を示す。従来提案されている硬質被膜は主に水素含有硬質被膜について行われており、本発明硬質被膜とは膜組成が異なる。

【0043】さらに、ピークの積分強度だけでなく、ピーク強度(高さ)比(11340/1560)にも対応しており、0.1以上1.2以下であれば低摩擦係数、高耐摩耗性を示す。これら、1560 $\text{cm}^{-1}$ 付近にあるピーク強度と1340 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク強度との比は、 $\text{SP}^2/\text{SP}^3$ 比ともいわれ、被膜内部の炭素の結合状態( $\text{SP}^2$ 、 $\text{SP}^3$ )の存在量を表している。これらピーク強度比が、直接 $\text{SP}^2$ の含有率を示しているわけではないが、相対的な含有量の順位付けを行うことができる。1560 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク強度が高い場合に、より摩擦係数が低下することがわかった。つまり、 $\text{SP}^3$ 結合性が強い場合に摩擦係数が低減し、耐摩耗性が向上していた。 $\text{S}_{1340}/\text{S}_{1560}$ が3を超え

て $\text{SP}^3$ 結合性が低い場合および11340/1560が1.2を超えている場合は、摩擦係数・耐摩耗性は従来の硬質被膜と同程度であった。また、 $\text{S}_{1340}/\text{S}_{1560}$ が0.3未満以下および11340/1560が0.1未満の場合、 $\text{SP}^3$ 結合性が高くなり、十分な被膜との密着力が得られず、実用に耐えることができなかった。

【0044】そして、実質的に炭素のみからなり、ラマンスペクトルにおける「1560 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク」が1560 $\text{cm}^{-1}$ 以上1580 $\text{cm}^{-1}$ 以下の間に存在していれば、低摩擦係数、高耐摩耗性を実現できる。ラマンスペクトルのピーク位置は被膜内の応力の影響を受ける。一般的には、被膜内の応力が圧縮側に高い場合、ラマンピークは高波数側にシフトし、逆に引張り側に高い場合は、低波数側にシフトする。硬質被膜の応力が圧縮側に高い(ピークがより高波数側にある)方が、より低摩擦係数、高耐摩耗性を示すことを見出した。この圧縮応力を、基材の合成前後の反り変化量(片持ち梁法)で求めた結果、-4GPa以上、-10GPa以下の値であった。この圧縮応力値と1560 $\text{cm}^{-1}$ 付近のラマンピークのピーク位置は、図1のグラフに示すように、ほぼ比例関係を示していた。

【0045】ラマン分光分析によって、以上の特徴の全てを有している硬質被膜は、本発明中、最も低い摩擦係数と高い耐摩耗性を示す。

【0046】(被膜の密度)被膜密度は、低摩擦係数化と耐摩耗性向上の観点から2.6~3.6 $\text{g}/\text{cm}^3$ とすることが好適である。特に、この密度範囲で実質的に炭素のみからなることが望ましい。この密度の測定は、成膜前後の基板の重量変化を析出体積で割ったものを用いた。その他、EELS(電子エネルギー損失分光)やXPS(X線光電子分光)におけるプラズモンエネルギーから求める方法も有効である。

【0047】( $\text{SP}^2$ 結合の比率)硬質被膜における $\text{SP}^2$ 結合を有する炭素成分が、1~40at.%であることが望ましい。 $\text{SP}^2$ 結合性が潤滑油下での被膜の耐摩耗性、摩擦係数に影響を及ぼしていることは既に述べた。 $\text{SP}^2$ 結合を有する炭素成分が上記の範囲であれば、低摩擦係数化と耐摩耗性向上に有効である。この結合の存在比率の定量に当たっては様々な方法が提案されている。本発明ではEELSにより、試料のスペクトルにおいて $\text{SP}^2$ 結合炭素に起因するピークの強度を、グラファイトの場合(100at.%)のピーク強度で規格化して $\text{SP}^2$ 比率を求めた。

【0048】(被膜の厚み)被膜全体の厚み(後述する中間層がある場合、中間層の厚みは含まない)は0.05~100 $\mu\text{m}$ とすることが好適である。この厚みが0.05 $\mu\text{m}$ 未満では、摺動状態で摩擦係数を低減できる期間が短く、実用に向かない。逆に100 $\mu\text{m}$ を超えると、被覆が脆くなり破壊し易くなる。より望ましい範囲は0.05 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ であり、さらに望ましい範囲は0.1 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ である。

【0049】(基材)上記の硬質被膜は基材上に形成す

る。基材は内燃機関の構成部品が好適である。特に、磁気記録媒体など、その負荷領域が軽荷重であるところに利用されるものではなく、高負荷 ( $1 \text{ kg/mm}^2$  以上) の機械部品、摺動部部分野など、より高い耐久性が要求される部品に対しての適用が好適である。

【0050】基材の材質は特に限定されない。セラミックス、鉄系合金、アルミニウム合金および鉄系焼結体よりなる群から選択された少なくとも1種が好適である。セラミックスとしては、窒化ケイ素、アルミナ、ジルコニアなどが挙げられる。鉄系合金としては、高速度鋼、ステンレス鋼、SKD等が挙げられる。アルミニウム合金としてはジュラルミン等が挙げられる。さらに、WC基超硬合金やサーメットなどでも良い。

【0051】(中間層の形成) 上記の各被覆は基材上に直接形成してもよいが、基材と被覆の間に中間層12 (図1～図4参照) を設けて両者の密着力を高めることが好ましい。中間層の材質としては、線膨張係数が基材と被覆の中間であるものが好ましい。例えば、周期律表第IVa、Va、VIa族元素、鉄族金属、AlおよびSi、ならびにこれらの炭化物、窒化物および炭窒化物から選択された少なくとも一種が挙げられる。この中間層は、周期律表4a、5a、6a族の元素およびこれらの窒化物、炭化物、炭窒化物を単層で用いても効果があるが、より効果的には、基材表面には周期律表4a、5a、6a族の元素またはSiからなる層(金属層)を配置し、被膜側にはこれらの窒化物、炭化物、炭窒化物層(化合物層)を配置するようにする。この場合、金属層から化合物層への移行は組成的に連続、すなわち炭素、窒素の元素含有率が連続的に変化させることも効果的である。また、化合物層からアモルファス層への移行も、組成的にステップ状に移行しても良いが、連続的に炭素含有率が増加しても良い。このような中間層の厚みは、硬質被膜と基材との密着性を向上させるには、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0052】(被膜の形成方法) 上記の被膜(中間層も)を形成する手段としては、RFプラズマCVD法、DCマグネトロン・アンバランスドマグネトロンスパッタリング法、真空アーク放電蒸着法、イオンビーム蒸着法、レーザーアブレーション法などが挙げられる。

【0053】他の化合物を粒状に複合した層は、主に成膜材料の変更と成膜時間を調整することで形成できる。すなわち、膜の成長は、まず基材表面に核が形成され、この核が成長して多数の島状体になる。これらの各島状体が成長し、隣接する島状体と一体化することで層状の膜が形成されるのである。そこで、各島状体が隣接する島状体と合体する前に別の材料で膜形成を行い、島状体の間に別の材料が侵入した膜を形成すると、この個所を三次元的に見れば別の材料の中に他の化合物が粒状に複合されている状態となるのである。

【0054】また、積層構造の被覆は、ある原料での成

膜過程で完全に膜状になってから供給原料を他の材料に変更し、変更後の材料でも完全に膜状になるまで成膜を続け、この工程を繰り返すことで形成できる。

【0055】(被覆の形成箇所) 被覆を形成する箇所は、耐摩耗性が要求される箇所とする。例えば、基材のうち、相手材と摺動する面、すなわち摺動面の全面が好ましいが、基材の形状などに応じ、摺動面の一部としてもよい。

【0056】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。炭素を主成分とする被膜を基材に直接または中間層を介して形成し、被膜の剥離の有無、摩擦係数、摩耗量を調べてみた。以下の条件は、後述する試験例1～4において共通である。

【0057】基材には、WC基超硬合金、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Al系合金、SKH51、SUS304c、SCM415を用いた。

【0058】被膜の成膜法は、RFプラズマCVD (RF-CVD)、イオンプレーティング (IP)、真空アーク放電蒸着法 (VAD)、スパッタリング法 (SP) を用いた。RF-CVD/IPとは、それぞれを複合して用いた方法である。RF-CVDを用いる場合は、炭化水素ガス ( $\text{CH}_4$ )、アンモニア又は $\text{N}_2$ および水素を用いる。金属元素を添加する場合は、塩化物またはアルコキシドなどの気相状態で添加するか、固体原料の蒸発を行う。VAD法では、雰囲気ガスを炭化水素-Ar系として金属またはセラミックスの固体蒸発源を用いるか、Ar系ガス雰囲気または雰囲気ガスなして炭素および金属またはセラミックス固体蒸発源を用いて成膜した。SP法は、RF-マグネトロンスパッタを用い、Ar雰囲気、炭素および金属またはセラミックス固体蒸発源をスパッタリングした。各成膜法の具体的条件範囲は表1～4に示す通りである。表1はRF-CVDの条件を、表2はVADの条件を、表3はSPの条件を、表4はIPの条件を示している。

【0059】

【表1】

RF-CVD

RF 電力	W	100～800
ガス		$\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$
圧力	Pa	0.133～133
ヒーター温度	℃	25～500

【0060】

【表2】

真空アーク放電蒸着

カソード電流	A	30～120
基板バイアス	V	-800～0
ガス圧力 (Ar 導入時)	Pa	0.2～8
基板ホルダー回転数	Arpm	0～30

【0061】



【表3】

## スパッタリング

スパッタ電力	W	200~800
基板印加バイアス	V	0~200
ガス圧力	Pa	0.02~8
基板ホルダー回転数	rpm	0~30
ヒーター温度	℃	25~700

【0062】

【表4】

## イオンブレーティング

電子ビーム電流	mA	20~300
基板印加バイアス	V	0~800
ガス圧力(Ar 導入時)	Pa	0.002~8
基板ホルダー回転数	Rpm	0~30
ヒーター温度	℃	25~500

【0063】中間層の材質は、TiN、TiCN、 $Al_2O_3$ 、SiC などとし、その厚みは約0.05~1.5 $\mu m$ とした。

【0064】摩耗評価に用いた摺動部材は、成膜後に剥離の見られない試料または基材自体が変質していない試料である。表5~10に評価結果を示しているが、評価を行えたものに○印を、行えなかったものに×印をつけた。評価は、ボールオンディスク試験法で行った。相手材は $\phi 6mm$ のSUJ2ボール、摺動半径1mm、回転速度500rpm、総回転数10000回、荷重は10N、エンジンオイル(10W-30)中の条件で試験し、摩擦力を測定する。そして、摩擦係数を求めると共に、試験終了後の摩耗痕の溝断面積を表面粗さ計を用いて測定し、耐摩耗性を評価した。比較のため、SUS304の基材に被膜を形成していない比較例1も用意した。耐摩耗性は、比較例1であるDLCの摩耗痕の断面積を100としたとき、各試料における摩耗痕の

断面積比率で示した。各表における「摩耗量」がこの断面積比率を示している。摩擦係数、摩耗痕の断面積比率は、評価を行えた試料の平均値である。また、「添加あり・なし」はエンジンオイルへのドデシルベンゼンの添加の有無を示している。潤滑油中の全炭素量に対してドデシルベンゼンのベンゼン核を形成している炭素の割合は10重量%であった。

【0065】(試験例1)図1および図2に記載の被膜構造を持つ試料について上記の試験を行った。その結果を表5に示す。なお、表5の各実施例における「他の化合物」はいずれも非晶質である。例えば、スパッタリング法や真空アーク放電蒸着法では、各蒸発源を同時に放電させることで「他の化合物」を非晶質とできる。

【0066】

【表5】

	被膜構成 元素	作製方法	中間層	膜厚 μm	添加なし 摩擦係数	添加有り 摩擦係数	添加有り 摩擦量	WC基 超硬	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al 係 合金	SKH51	SUS 304C	SCM415
1-1	C	VAD	有り	3.6	0.06	0.04	6	○	○	○	○	○	○	○
1-2	C	VAD		5.7	0.05	0.04	7	○	○	○	○	○	○	○
1-3	C	VAD	有り	4	0.07	0.04	6	○	○	○	○	○	○	○
1-4	C	RF-CVD/IP	有り	2	0.05	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○
1-5	C	SP	有り	3	0.05	0.02	6	○	○	○	○	○	○	○
1-6	C, Si	SP	有り	2.5	0.05	0.02	7	○	○	○	○	○	○	○
1-7	C, Si	SP	有り	0.7	0.05	0.03	7	○	○	○	○	○	○	○
1-8	C, Si	SP		1.6	0.06	0.03	4	○	○	○	○	○	○	○
1-9	C, Ti	VAD	有り	15	0.05	0.02	6	○	○	○	○	○	○	○
1-10	C, Ti	VAD	有り	2	0.05	0.02	6	○	○	○	○	○	○	○
1-11	C, Ti	SP	有り	2	0.05	0.02	4	○	○	○	○	○	○	○
1-12	C, Ti	RF-CVD/IP	有り	2.6	0.06	0.02	4	○	○	○	○	○	○	○
1-13	C, Cr	RF-CVD/IP	有り	4	0.06	0.02	4	○	○	○	○	○	○	○
1-14	C, Cr	VAD	有り	3.6	0.05	0.02	4	○	○	○	○	○	○	○
1-15	C, Cr, Ti	VAD	有り	5.8	0.05	0.04	4	○	○	○	○	○	○	○
1-16	C, Cr, Al	VAD		3.4	0.05	0.04	5	○	○	○	○	○	○	○
1-17	C, Ta	VAD	有り	8.1	0.06	0.02	8	○	○	○	○	○	○	○
1-18	C, Ta	VAD	有り	4	0.05	0.02	8	○	○	○	○	○	○	○
1-19	C, Ta	SP	有り	0.9	0.05	0.04	5	○	○	○	○	○	○	○
1-20	C, Mo	VAD	有り	0.8	0.06	0.03	7	○	○	○	○	○	○	○
1-21	C, Mo	VAD	有り	15	0.07	0.02	6	○	○	○	○	○	○	○
1-22	C, Mo	SP	有り	16	0.05	0.04	5	○	○	○	○	○	○	○
1-23	C, W	VAD	有り	10	0.06	0.03	4	○	○	○	○	○	○	○
1-24	C, W	VAD	有り	5.4	0.06	0.03	6	○	○	○	○	○	○	○
1-25	C, W	VAD	有り	2.3	0.06	0.04	4	○	○	○	○	○	○	○
1-26	C, W	SP	有り	1.2	0.05	0.02	5	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	なし		なし		0.1	0.1	100							

【0067】表5に示すように、No.1-1～1-5が炭素のみから構成される被膜で、No.1-6～1-23は炭素が他の元素と化合物を形成している被膜である。いずれの試料もドデシルベンゼンを潤滑油中に含有することで摩擦係数が低下していることがわかる。また、成膜方法は、「RF-CVD/IP」としたものの一部に被膜の剥離が見られたことからこれ以外の成膜方法が好ましい。

【0068】(試験例2) 図3 (A) に記載の被膜構造を持つ試料について上記の試験を行った。すなわち、この試料における被膜は、DLCのみからなる被膜中に他の化合物が粒状に複合されている。試験結果を表6、7に示す。この表において、「他の化合物構成元素」とは図3 (A) における「他の化合物粒子5」の構成元素を示し、「粒径」とはその外径を示している。

【0069】

【表6】

	他の化合物 構成元素	作製方法	中間層	粒径 nm	膜厚 $\mu\text{m}$	添加なし 摩擦係数	添加有り 摩擦係数	摩擦量	WC基 超硬	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Al 係 合金	SKH51	SUS 304c	SCM 415
2-1	Si	RF-CVD	有り	820	2.6	0.04	0.03	5	○	○	×	×	×	×	×
2-2	Si	RF-CVD	有り	1260	4.5	0.05	0.03	6	○	○	×	×	×	×	×
2-3	Si	SP	有り	10	1	0.06	0.03	6	○	○	○	○	○	○	○
2-4	Ti	VAD	有り	9	3.5	0.04	0.02	7	○	○	○	○	○	○	○
2-5	Ti	VAD	有り	35	2	0.04	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○
2-6	Ti	SP	有り	44	1	0.05	0.03	4	○	○	○	○	○	○	○
2-7	Cr	VAD	有り	86	9.3	0.05	0.03	6	○	○	○	○	○	○	○
2-8	Cr	SP	有り	9	0.8	0.05	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○
2-9	Cr	RF-CVD/IP	有り	21	1	0.06	0.03	5	○	○	×	×	×	×	×
2-10	Ta	VAD	有り	10	5.3	0.05	0.03	7	○	○	○	○	○	○	○
2-11	Ta	VAD		43	4.3	0.04	0.02	8	○	○	○	○	○	○	○
2-12	Ta	SP	有り	9	1.3	0.05	0.02	6	○	○	○	○	○	○	○
2-13	Ta	RF-CVD/IP	有り	36	1	0.04	0.02	5	○	○	×	×	×	×	×
2-14	Mo	RF-CVD/IP	有り	59	4.1	0.05	0.02	6	○	○	×	×	×	×	×
2-15	Mo	VAD	有り	57	10	0.04	0.02	8	○	○	○	○	○	○	○
2-16	W	VAD	有り	13	13	0.04	0.03	4	○	○	○	○	○	○	○
2-17	W	VAD	有り	60	12.5	0.04	0.02	6	○	○	○	○	○	○	○
2-18	W	RF-CVD/IP		34	2.3	0.06	0.04	8	○	○	×	×	×	×	×
2-19	W	SP		9	1.4	0.04	0.02	8	○	○	○	○	○	○	○
2-20	C, Si	SP	有り	20	1	0.04	0.02	5	○	○	○	○	○	○	○
2-21	C, Si	RF-CVD/IP		33	1.5	0.05	0.03	5	○	○	×	×	×	×	×
2-22	C, Si	RF-CVD	有り	570	1.4	0.05	0.03	7	○	○	×	×	×	×	×
2-23	C, Ti	VAD	有り	13	5.8	0.05	0.02	6	○	○	○	○	○	○	○
2-24	C, Ti	VAD	有り	37	6.2	0.06	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○
2-25	C, Ti	SP	有り	15	2	0.04	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○
2-26	C, Ti	RF-CVD/IP		62	1.2	0.04	0.02	5	○	○	×	×	×	×	×

【0070】

【表7】

	他の化合物 構成元素	作製方法	中間層	粒径 nm	膜厚 $\mu\text{m}$	添加なし 摩擦係数	添加有り 摩擦係数	添加有り 摩耗量	WC基 超硬	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Al 系 合金	SKH51	SUS 304c	SCM 415
2-27	C, Cr	VAD	有り	61	1.3	0.05	0.03	7	○	○	○	○	○	○	○
2-28	C, Cr	RF-CVD/IP		28	2.5	0.05	0.03	5	○	○	×	×	×	×	×
2-29	C, Ta	VAD	有り	12	3.4	0.05	0.03	4	○	○	○	○	○	○	○
2-30	C, Ta	VAD	有り	29	6.2	0.05	0.02	5	○	○	○	○	○	○	○
2-31	C, Mo	VAD	有り	66	5.6	0.06	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○
2-32	C, Mo	SP	有り	42	1.2	0.06	0.04	5	○	○	○	○	○	○	○
2-33	C, W	SP		63	1	0.05	0.04	6	○	○	○	○	○	○	○
2-34	C, W	VAD	有り	41	4.2	0.04	0.02	7	○	○	○	○	○	○	○
2-35	C, W	VAD	有り	13	4.5	0.06	0.03	4	○	○	○	○	○	○	○
2-36	C, W	SP	有り	23	1.6	0.06	0.03	6	○	○	○	○	○	○	○
2-37	C, W	RF-CVD/IP		34	2.4	0.05	0.02	8	○	○	×	×	×	×	×
2-38	N, Si	SP	有り	17	1.6	0.05	0.02	5	○	○	○	○	○	○	○
2-39	N, Ti	VAD	有り	65	8	0.05	0.02	4	○	○	○	○	○	○	○
2-40	N, Cr	VAD	有り	40	10	0.05	0.02	5	○	○	○	○	○	○	○
2-41	N, Ta	VAD	有り	25	2.3	0.06	0.03	6	○	○	○	○	○	○	○
2-42	N, Mo	VAD	有り	31	5	0.05	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○
2-43	N, W	VAD	有り	65	5.6	0.05	0.03	8	○	○	○	○	○	○	○
2-44	C, N, Si	SP	有り	10	1	0.05	0.02	5	○	○	○	○	○	○	○
2-45	C, N, Ti	VAD	有り	37	2.1	0.05	0.03	6	○	○	○	○	○	○	○
2-46	C, N, Ti	VAD	有り	9	6	0.04	0.03	7	○	○	○	○	○	○	○
2-47	C, N, Ti	SP	有り	20	1.6	0.05	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○
2-48	C, N, Cr	VAD	有り	10	7.6	0.04	0.03	8	○	○	○	○	○	○	○
2-49	C, N, Cr	SP	有り	14	1	0.05	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○
2-50	C, N, Ta	VAD	有り	32	5.5	0.05	0.04	4	○	○	○	○	○	○	○
2-51	C, N, Mo	RF-CVD/IP	有り	34	2.2	0.05	0.02	6	○	○	×	×	×	×	×
2-52	C, N, W	VAD	有り	36	1.6	0.05	0.03	5	○	○	○	○	○	○	○

【0071】表6、7に示すように、いずれの試料もドデシルベンゼンを潤滑油中に含有することで摩擦係数が低下していることがわかる。また、成膜方法は、「RF-CVD/IP」としたものの一部に被膜の剥離が見られたことからこれ以外の成膜方法が好ましい。基材をWC基超硬合金、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ としたものは、いずれの成膜方法でも被膜の剥離が見られなかった。

【0072】(試験例)図3(B)に記載の被膜構造を持つ試料について上記の試験を行った。本試験例では、

試料において中間層を形成した。試験結果を表8、9に示す。この表において、「他の化合物層」とは図3(B)における「他の化合物層7」の構成元素を示し、「他の化合物層厚」とは「他の化合物層7」の一層当たりの厚みを示し、「C層層厚」とは「DLCのみからなる被膜層6」の一層当たりの厚みを示し、「膜厚」とは被膜層全体の厚みを示している。なお、この試験例では全ての試料において、いずれの成膜方法でも被膜の剥離が見られなかったため、評価の可否(○/×)は省略している。

【0073】

【表8】

	他の化合物 構成元素	作製方法	他の化合物 層厚	炭素 層厚	膜厚 $\mu\text{m}$	添加なし	添加有り	
						摩擦係数	摩擦係数	摩耗量
3-1	Si	SP	2	2	1.5	0.05	0.03	6
3-2	Si	SP	12	24	1.5	0.05	0.03	8
3-3	Si	SP	73	140	1.4	0.04	0.03	7
3-4	Ti	VAD	2	4	3.2	0.03	0.02	6
3-5	Ti	VAD	15	7	3.2	0.06	0.04	5
3-6	Ti	SP	46	7	1.4	0.07	0.06	7
3-7	Cr	VAD	2	10	5.1	0.04	0.03	6
3-8	Cr	VAD	15	10	5	0.03	0.02	8
3-9	Ta	SP	86	52	6	0.06	0.04	8
3-10	Ta	VAD	15	31	8	0.05	0.04	8
3-11	Mo	VAD	2	2	8.2	0.04	0.03	7
3-12	W	VAD	2	2	8	0.05	0.04	6
3-13	W	VAD	15	2	7.6	0.05	0.04	7
3-14	W	SP	70	6	1.7	0.05	0.04	8
3-15	C, Si	SP	2	64	1	0.06	0.04	7
3-16	C, Si	SP	15	64	1.4	0.05	0.04	7
3-17	C, Ti	VAD	2	36	7	0.05	0.04	7
3-18	C, Ti	VAD	15	98	7	0.05	0.04	8
3-19	C, Ti	SP	86	96	1.6	0.05	0.04	7
3-20	C, Cr	VAD	2	13	1.3	0.05	0.04	7
3-21	C, Cr	VAD	15	14	1.3	0.03	0.02	5
3-22	C, Cr	SP	60	59	1.1	0.06	0.05	6
3-23	C, Cr	SP	3	3	1.4	0.06	0.04	8
3-24	C, Ta	VAD	10	46	6.8	0.04	0.03	8
3-25	C, Mo	VAD	16	46	7.4	0.05	0.04	7
3-26	C, W	VAD	4	26	8.5	0.05	0.04	8

【0074】

【表9】

	他の化合物 構成元素	作製方法	他の化合物 層厚	炭素 層厚	膜厚 $\mu\text{m}$	添加なし 摩擦係数	添加有り	
3-27	C, W	VAD	10	26	8	0.06	0.04	8
3-28	C, W	SP	4	3	7.9	0.05	0.04	8
3-29	N, Si	SP	96	46	1	0.05	0.04	7
3-30	N, Si	SP	90	46	1	0.06	0.05	7
3-31	N, Ti	VAD	5	5	4.5	0.07	0.05	7
3-32	N, Cr	VAD	4	4	4.6	0.05	0.04	8
3-33	N, Cr	VAD	15	15	1	0.06	0.05	6
3-34	N, Ta	SP	85	20	0.8	0.05	0.04	6
3-35	N, Ta	VAD	60	23	4.3	0.05	0.03	7
3-36	N, Mo	VAD	4	1	5	0.06	0.05	8
3-37	N, Mo	VAD	15	3	2.3	0.05	0.04	5
3-38	N, W	VAD	13	16	9.8	0.06	0.05	6
3-39	C, N, Si	SP	32	23	1	0.05	0.04	8
3-40	C, N, Si	SP	83	23	1.3	0.07	0.05	7
3-41	C, N, Ti	VAD	52	48	1.3	0.06	0.04	5
3-42	C, N, Ti	VAD	4	6	4.5	0.05	0.03	6
3-43	C, N, Cr	VAD	3	2	10	0.06	0.04	7
3-44	C, N, Cr	VAD	16	16	1	0.07	0.06	7
3-45	C, N, Ta	VAD	15	6	5.8	0.05	0.04	5
3-46	C, N, Mo	VAD	2	13	6.3	0.05	0.03	6
3-47	C, N, Mo	VAD	8	16	2.4	0.04	0.03	8
3-48	C, N, W	SP	58	150	0.8	0.05	0.04	7
3-49	C, N, W	VAD	6	3	15	0.06	0.04	8

【0075】表8、9に示すように、いずれの実施例も比較例1に比べて摩擦係数が低くなっていることがわかる。

【0076】(試験例4)図4に記載の被膜構造を持つ試料について上記の試験を行った。本試験例では、全ての試料において中間層を形成した。試験結果を表10に示す。なお、この試験例では全ての試料において、いずれの成膜方法でも被膜の剥離が見られなかったため、評価の可否(○/×)は省略している。この表において、「層1」とは図4(A)記載の「残部9」または図4(B)記載の「第一層10」を示し、「層2」とは図4(A)記載の「粒状部8」または図4(B)記載の「第二層11」を示している。また、「層1構造」、「層2構造」とは、これら各層の構造が図2、図3(A)または図3(B)のいずれに該当するかを示している。従って、図3

(A)の構造を取る場合、「層1または層2構成元素」の欄には「他の化合物粒子」の構成元素を示した。さらに、「膜構造」とは被膜の全体構成が図4(A)または図4(B)のいずれであるかを示している。

【0077】例えば、No.4-4では全体構造が図4(B)の積層構造であり、その「第一層」は「DLC中にCrが粒子状に複合された層」で構成され、その「第二層」は「DLC中に『NとTiの化合物』が粒子状に複合された層」で構成されている。また、No.4-1では全体構造が図4(A)の粒状複合構造であり、その「残部」は「DLC中にSiが粒子状に複合された材料」で構成され、その「粒状部」はさらに「DLC中に『CとSiの化合物』が粒子状に複合された材料」で構成されている。

【0078】

【表10】

	層1 構成元素	層2 構成元素	層1 構造	層2 構造	作製 方法	膜構造	膜厚 $\mu\text{m}$	添加なし		添加有り	
								摩擦係数	摩耗量	摩擦係数	摩耗量
4-1	Si	C, Si	図 3(a)	図 3(a)	SP	図 4(a)	1.5	0.05	0.04	6	6
4-2	Ti	N, Ti	図 3(a)	図 3(a)	VAD	図 4(a)	3.2	0.05	0.04	6	6
4-3	Cr	C, Ti	図 3(a)	図 2	VAD	図 4(b)	5.1	0.04	0.03	6	6
4-4	Cr	C, Ti	図 3(a)	図 3(a)	VAD	図 4(b)	5	0.06	0.05	8	8
4-5	Cr	C, Cr	図 3(a)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	3.2	0.05	0.04	7	7
4-6	Cr	C, Cr	図 3(b)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	1.4	0.06	0.05	8	8
4-7	Cr	N, Cr	図 3(a)	図 3(a)	VAD	図 4(b)	18	0.04	0.03	8	8
4-8	Cr	N, C, Cr	図 3(a)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	54	0.05	0.04	7	7
4-9	W	W	図 3(a)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	7.6	0.05	0.04	8	8
4-10	C, Si	C, Ti	図 2	図 3(a)	SP	図 4(a)	1	0.06	0.05	8	8
4-11	C, Si	C, N, Ti	図 3(a)	図 3(a)	SP	図 4(b)	1.4	0.05	0.04	8	8
4-12	C, Ti	C, Cr	図 2	図 2	SP	図 4(a)	7.6	0.05	0.04	7	7
4-13	C, Ti	C, Cr	図 2	図 2	VAD	図 4(b)	19.8	0.06	0.04	7	7
4-14	C, Ti	C, Cr	図 3(a)	図 2	VAD	図 4(a)	2.3	0.05	0.04	7	7
4-15	C, Ti	C, Cr	図 3(a)	図 2	VAD	図 4(b)	4.6	0.05	0.04	6	6
4-16	C, Ti	C, Cr	図 3(b)	図 2	VAD	図 4(b)	10.1	0.05	0.04	9	9
4-17	C, Ti	C, Cr	図 3(a)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	30.4	0.04	0.03	9	9
4-18	C, Cr	C, Cr, Al	図 3(a)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	2.4	0.05	0.03	9	9
4-19	C, Cr	N, Al, Ti	図 2	図 3(a)	VAD	図 4(b)	8.6	0.04	0.03	7	7
4-20	C, Cr	Al	図 3(a)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	6.6	0.04	0.03	5	5
4-21	C, Cr	C, N, Cr	図 3(b)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	5.7	0.05	0.03	6	6
4-22	C, Ta	C, N, Ta	図 2	図 3(b)	VAD	図 4(b)	3.4	0.05	0.04	5	5
4-23	C, Mo	N, Mo	図 2	図 3(a)	VAD	図 4(a)	6.9	0.05	0.04	5	5
4-24	C, W	C, W	図 2	図 3(a)	VAD	図 4(b)	9.8	0.06	0.05	7	7
4-25	C, W	C, W	図 2	図 3(b)	VAD	図 4(b)	5.6	0.06	0.04	8	8
4-26	C, W	C, W	図 3(a)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	10.4	0.06	0.04	8	8
4-27	N, Ti	N, Cr	図 3(b)	図 3(b)	VAD	図 4(b)	13.2	0.05	0.04	8	8

【0079】表10に示すように、いずれの実施例も比較例1に比べて摩擦係数が低く、摩耗量も少ないことがわかる。

【0080】(試験例5) RF励起プラズマCVD法と真空アーク放電蒸着法により基材上にカーボン膜を成膜し、得られた被膜の特性について試験を行った。基材は、高速度鋼、ステンレス鋼、SKD等の鉄系合金、アルミニウム合金、鉄系焼結体を用いた。基材は表面を洗浄するために、アセトン中で超音波洗浄を10分以上行う。

【0081】RF励起プラズマCVD装置を図5に示す。この装置は、真空槽21内に水平板状の基材ホルダ22を具え、基材ホルダ22を挟む対向する真空槽側壁にヒーター23が設置されている。また、基材ホルダ22には、高周波電源4および直流電源25が接続されている。そして、真空槽21はガス導入口26とガス排気口27とを具えている。

【0082】このような装置においてRF励起プラズマCVD法で成膜する場合、原料ガスには $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ を用いる。真空槽21内の基材ホルダ22に基材28をセットした後、装置内を $2 \times 10^{-5}$  Torr以下にガス排気口27から真空排気する。装置内のヒーター3を所定の温度まで上昇させた後、Arガスをガス導入口26から真空槽21内に導入し、装置内を20mTorrにする。同時に、基材ホルダ22に直流電圧を-1000V印加し、Arプラズマを発生させ、Arイオンの基材28への衝突により、基材表面の汚れを除去する「Arボンバード処理」を行う。その後、表11

の条件で成膜を行った。

【0083】

【表11】

RF電力	W	200~600
ガス		$\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$
圧力	Torr	0.2~0.001
ヒーター温度	℃	50~400

【0084】真空アーク放電蒸着装置を図6に示す。この装置は真空槽30内に水平円盤状の回転テーブル11を具え、この回転テーブル31に垂直に固定された基材ホルダ32を具える。基材ホルダ32を挟む対向する真空槽側壁にはターゲット33(カソード電極)が設置され、各ターゲット33は直流電源34に接続される。また、基材ホルダ32には回転テーブル31に接続された直流電源35より所定の電圧を付与することができる。そして、真空槽31はガス導入口36とガス排気口37とが設けられている。

【0085】このような装置において、ターゲット13として固体炭素を用いる。真空槽30内に基材38をセットした後、装置内を $2 \times 10^{-5}$  Torr以下にガス排気口37から真空排気する。その後、Arガスをガス導入口36から真空槽30内に導入し、装置内を20mTorrにする。同時に、基材ホルダ32に直流電圧を-1000V印加し、Arボンバード処理を行う。次いで、真空槽内にArガスを導入するか、またはガスを導入せずに真空排気した状態で、表12の条件

にて硬質カーボン被膜を成膜した。

【0086】

【表12】

カソード電流	A	30~120
基板バイアス	V	-800~0
ガス圧力 (Ar 導入時)	Pa	0.41~2.8
基板ホルダー 回転数	Rpm	0~30

【0087】硬度測定は、ダイヤモンド製のヌープ圧子を用い、荷重50g、荷重負荷時間10秒間とし、測定値10点の平均値を採用した。被膜表面の凹凸が大きく圧痕の形状が見えにくい時は、#8000のダイヤモンドペーストでバフ研磨を施し、圧痕形状が観察できるようにした。

【0088】表面粗さは、測定距離2.5mm、測定スピード0.3mm/s、Cut-off値0.8mmとして、8点測定した平均値とした。

【0089】摩擦係数は、ピンオンディスク試験機を用いて測定した。試験条件は、負荷重10N、回転速度104mm/s、直径6mmのSUJ2を相手材ピンとして、エンジンオイル中雰囲気中で摩擦係数を測定した。エンジンオイルは10W-40-SHで、試験温度は室温である。

【0090】なお、RF励起プラズマCVD法により成膜したカーボン被膜の表面粗さは、主に基材表面に研削加工から研磨剤を用いてラッピングを行い、そのラッピング時間、研磨剤粒度を変化させることで調整する。真空アーク放電蒸着法により成膜したカーボン膜も、主には基材表面の加工状態によって変化させたが、表面粗さRaを0.02 $\mu$ m未満にする場合は、カーボン膜表面をダイヤモンドペーストを用いてラッピングした。これら表面粗さの調整手段は後述する各実施例においても同様である。

【0091】表13に表面粗さがRa=0.2を超え、ヌープ硬度が1800以上8000以下の被膜について、表面粗さRa、被膜硬度、基材種類、膜厚、摩擦係数についてまとめた。比較例として、Raが0.2を超えて、かつヌープ硬度が1738の比較例5-1の摩擦係数を測定した。つまり、硬度が1800以上8000以下の被膜であれば、摩擦係数の低減に効果的である。なお、本発明被膜は原子%で60%以上は炭素からなっており、XRD：(X-ray diffraction) による分析で非晶質であることが確認された。これらの点は、次述する表14、15における本発明被膜および後述する各実施例において同様である。

【0092】

【表13】

	成膜法	ヌープ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	表面粗さ Ra ( $\mu$ m)	膜厚 ( $\mu$ m)	基材	摩擦係数
比較例 5-1	VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.064
実施例	5-1 RF-CVD	4323	0.240	0.8	SCM415	0.041
	5-2 VAD	3564	0.210	0.4	SUS304	0.038
	5-3 VAD	5986	0.300	0.2	SCM415	0.039
	5-4 RF-CVD	7230	0.260	0.4	SUS304	0.038
	5-5 VAD	2345	0.240	0.1	SKD11	0.044
	5-6 VAD	1983	0.250	0.4	AC8A	0.047

【0093】表14に、ヌープ硬度が1800以下であり、Raが0.005以上0.2以下の被膜について表面粗さRa、被膜硬度、基材種類、膜厚、摩擦係数についてまとめた。比較例5-1と比較して、摩擦係数が低くなっている。つま

り、Raが0.005以上0.2以下の被膜であれば、硬度が1800以下であっても摩擦係数の低減に効果的である。

【0094】

【表14】

	成膜法	ヌープ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	表面粗さ Ra ( $\mu$ m)	膜厚 ( $\mu$ m)	基材	摩擦係数
比較例 5-1	VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.064
実施例	6-1 RF-CVD	1564	0.006	0.6	SCM415	0.038
	6-2 RF-CVD	1465	0.090	0.72	SUS304	0.037
	6-3 RF-CVD	1340	0.123	0.68	S45C	0.040
	6-4 VAD	1124	0.034	0.8	SCr415	0.042
	6-5 RF-CVD	1667	0.062	0.45	FC250	0.037
	6-6 VAD	1738	0.083	0.97	SCM415	0.038

【0095】表15に、ヌープ硬度が1800以上8000以下であり、かつRaが0.005以上0.2以下の被膜について表面粗さRa、被膜硬度、基材種類、膜厚、摩擦係数、トルク低減率についてまとめた。図7に、硬度と摩擦係数の関係

を示す。表13の比較例5-1を×、表面粗さRaが0.2を超える被膜を△、表面粗さRaが0.005以上、0.2以下の被膜を○としてプロットしている。ヌープ硬度が1800以上8000以下であり、かつRaが0.005以上0.2以下である場合に最



も摩擦係数が低くなっている。  
【0096】

【表15】

		成膜法	ヌーブ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	表面粗さ Ra (μm)	膜厚 (μm)	基材	摩擦係数
比較例 5-1		VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.064
実施例	7-1	RF-CVD	2617	0.153	0.8	SCM415	0.032
	7-2	RF-CVD	6125	0.092	0.8	SCM415	0.028
	7-3	RF-CVD	6929	0.186	0.75	AC8A	0.030
	7-4	RF-CVD	2685	0.116	0.8	S45C	0.031
	7-5	RF-CVD	3293	0.078	0.9	SCM415	0.029
	7-6	RF-CVD	2969	0.063	0.9	FC250	0.024
	7-7	RF-CVD	1850	0.082	1	SCM415	0.028
	7-8	RF-CVD	2587	0.038	0.7	SUS304	0.033
	7-9	RF-CVD	2519	0.093	0.9	SUS304	0.037
	7-10	RF-CVD	8450	0.084	0.6	S45C	0.021
	7-11	VAD	4263	0.098	0.7	SCM415	0.025
	7-12	VAD	1901	0.055	0.8	SCM415	0.039
	7-13	VAD	3763	0.017	0.5	SCM415	0.023
	7-14	VAD	4234	0.089	0.3	AC8A	0.032
	7-15	VAD	2411	0.062	0.2	SKD11	0.036
	7-16	VAD	3489	0.034	0.15	SCr415	0.022
	7-17	VAD	2087	0.081	0.05	SCM415	0.04
	7-18	VAD	1823	0.083	0.01	SCM415	0.041
	7-19	VAD	2979	0.057	0.03	SCM415	0.028
	7-20	VAD	6595	0.068	0.64	SCM415	0.022
	7-21	VAD	1989	0.015	0.8	S45C	0.036
	7-22	VAD	2313	0.045	0.9	SCr415	0.035
	7-23	VAD	3499	0.006	1	SUS304	0.03

【0097】(試験例6) まず、基材表面を清浄にするため、アセトン中で超音波洗浄を行う。その後、RF 2極スパッタリング法によって各種中間層を形成した。成膜条件は、スパッタ雰囲気ガスがArガスで、雰囲気圧力0.5Pa、雰囲気温度400℃、ターゲット印加電力500W、基板ホルダ印加電力20Wである。中間層を形成した後、RF励起プラズマCVD法、または真空アーク放電蒸着法によってアモルファスカーボン被膜を形成する。RF励起プラズ

マCVD法、及び真空アーク放電蒸着法の成膜方法、成膜条件は試験例5によるものとする。

【0098】摩擦係数の測定も試験例5のピンオンディスク試験と同条件で行った。

【0099】表16、17、18に中間層、中間層膜厚、表面粗さRa、被膜硬度、基材種類、膜についてまとめた。

【0100】

【表16】

	中間層 種類	中間層膜厚 (μm)	成膜法	ヌープ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	表面粗さ Ra (μm)	膜厚 (μm)	基材 種類	摩擦係数
比較例 5-1	-	-	VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.064
実施例	8-1	Ta	RF-CVD	2565	0.26	0.6	SCr436	0.047
	8-2	W	RF-CVD	5874	0.35	0.64	S45C	0.042
	8-3	Si	VAD	1856	0.24	0.8	SUS304	0.045
	8-4	Nb	VAD	4632	0.3	0.7	SUS304	0.043
	8-5	Ti	VAD	3671	0.24	0.8	SKD11	0.044
	8-6	Cr	VAD	2546	0.31	1.7	SCM415	0.042
	8-7	Si	RF-CVD	1125	0.04	0.6	SCM415	0.042
	8-8	W	RF-CVD	1045	0.05	0.7	AC8A	0.043
	8-9	Ti	RF-CVD	1632	0.07	0.6	SKH51	0.042
	8-10	V	RF-CVD	1524	0.14	0.9	SCr436	0.041
	8-11	Zr	VAD	1273	0.06	0.6	SCM415	0.041
	8-12	Cr	VAD	1436	0.113	1.2	SCM415	0.04
	8-13	Hf	VAD	1353	0.05	0.7	S45C	0.042
	8-14	Si	RF-CVD	2019	0.016	0.8	SCM415	0.034
	8-15	Si	RF-CVD	2999	0.016	0.8	FC250	0.038
	8-16	Si	RF-CVD	4439	0.018	0.75	SCM415	0.032
	8-17	Ta	RF-CVD	2401	0.036	0.8	SCM415	0.042
	8-18	Ta	RF-CVD	2832	0.045	0.9	S45C	0.029
	8-19	TaC	RF-CVD	3499	0.035	0.9	SCM415	0.022
	8-20	W	RF-CVD	2979	0.036	0.7	SCM415	0.036

【0101】

【表17】

	中間層種類	中間層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	成膜法	ヌーブ硬度 ( $\text{kg/mm}^2$ )	表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	基材 種類	摩擦係数
比較例 5-1	-	-	VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.064
実施例	8-21	W 炭化物	RF-CVD	3508	0.06	0.6	SKD11	0.021
	8-22	Cr	RF-CVD	4586	0.092	0.8	SCM415	0.024
	8-23	Cr 炭化物	RF-CVD	3788	0.125	0.7	SCM415	0.023
	8-24	Nb	RF-CVD	1852	0.07	0.7	SCM415	0.025
	8-25	Nb	RF-CVD	2617	0.089	0.8	SCM415	0.041
	8-26	Nb	RF-CVD	3949	0.014	0.6	FC250	0.023
	8-27	Ti	RF-CVD	1823	0.036	0.3	SCM415	0.036
	8-28	Ti	RF-CVD	3097	0.036	0.16	SCr436	0.022
	8-29	Zr	RF-CVD	2607	0.033	0.01	SCM415	0.045
	8-30	ZrC	RF-CVD	1989	0.037	0.8	AC8A	0.037
	8-31	TaC	RF-CVD	4351	0.032	1	SUS304	0.03
	8-32	Hf	RF-CVD	3499	0.068	1	SCM415	0.03
	8-33	Ta 炭化物	RF-CVD	3273	0.056	0.3	SCM415	0.033
	8-34	Zr 炭化物	RF-CVD	3361	0.007	0.8	SKD11	0.033
	8-35	Si	VAD	2401	0.007	0.6	SCM415	0.032
	8-36	Si	VAD	3176	0.054	0.7	SKH51	0.038
	8-37	Si	VAD	4469	0.07	0.6	SKH51	0.028
	8-38	Ti	VAD	2636	0.075	0.2	SUS304	0.036
	8-39	Ti	VAD	3891	0.081	0.05	SCM415	0.044
	8-40	Ta	VAD	2185	0.006	1	SCM415	0.042

【0102】

【表18】

	中間層種類	中間層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	成膜法	ヌーブ硬度 ( $\text{kg/mm}^2$ )	表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	基材 種類	摩擦係数
比較例 5-1	-	-	VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.064
実施例	8-41	W	VAD	3940	0.124	0.8	SUS304	0.037
	8-42	W	VAD	2607	0.024	0.9	SKH51	0.042
	8-43	Ti	VAD	3176	0.03	0.7	SKH51	0.036
	8-44	Zr	VAD	2773	0.009	0.6	SUS304	0.04
	8-45	Zr	VAD	4665	0.06	0.03	AC8A	0.028
	8-46	ZrC	VAD	6595	0.06	0.64	SCM415	0.041
	8-47	Hf	VAD	2313	0.049	0.9	SCM415	0.036
	8-48	Cr	VAD	3798	0.087	0.6	SCM415	0.031
	8-49	Y	VAD	2877	0.079	0.7	AC8A	0.035
	8-50	W 炭化物	VAD	2283	0.063	0.1	SUS304	0.041
	8-51	Nb 炭化物	VAD	3597	0.005	0.2	SKH51	0.035
	8-52	Ti 炭化物	VAD	3146	0.06	0.7	SKD11	0.032

【0103】さらに、図8に硬度と摩擦係数の関係を示す。表13の比較例5-1を×、表面粗さ $R_a$ が0.2を超える被膜を△、表面粗さ $R_a$ が0.005以上、0.2以下の被膜を○としてプロットしている。この結果も、試験例5と同様に、ヌーブ硬度が1800以上8000以下であり、かつ $R_a$ が0.005以上0.2以下である場合に最も摩擦係数が低くなっていた。従って、中間層を導入することは、摩擦係数に何ら悪影響を与えなかった。

【0104】（試験例7）基材との密着力を求めるために、スクラッチ試験による臨界剥離荷重を測定した。先端半径200 $\mu\text{m}$ のダイヤモンド円錐を垂直方向から押し付けながら、横方向に移動させる。このとき、押し付け荷重は11.5N/mmで増加させる。基材が膜から剥離すると

きに発生するAE (Acoustic emission) をセンサーによって検出し、AEが発生したときの押し付け荷重を臨界剥離荷重とした。このとき、AEの発生と実際の剥離箇所が異なる場合もあるので、目視により剥離荷重の最終決定を行った。

【0105】試験片として、スパッタリング法によって基材上に中間層をつけて、その上にアモルファスカーボン被膜を形成した被膜を用いた。結果を表19に示す。比較例として、中間層を形成せず、直接基材上に形成したアモルファスカーボン膜を示す。中間層の導入により、密着力が増加していることがわかった。

【0106】

【表19】

	中間層種類	中間層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	成膜法	ヌーブ硬度 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	基材種類	摩擦係数	臨界剥離荷重 ( $\text{N}$ )
比較例 7-3	-	-	RF-CVD	2564	0.045	0.8	S45C	0.034	15
比較例 7-4	-	-	VAD	3542	0.035	0.8	SUS304	0.036	12
実施例	9-1	Si	RF-CVD	2019	0.016	0.8	SCM415	0.034	26
	9-2	Ta	RF-CVD	2832	0.045	0.9	S45C	0.029	20
	9-3	TaC	RF-CVD	3499	0.035	0.9	SCM415	0.022	22
	9-4	W	RF-CVD	2979	0.036	0.7	SCM415	0.036	24
	9-5	W 炭化物	RF-CVD	3508	0.06	0.6	SKD11	0.021	25
	9-6	Nb	RF-CVD	3949	0.014	0.5	FC250	0.023	24
	9-7	Zr	RF-CVD	2607	0.033	0.01	SCM415	0.045	25
	9-8	ZrC	RF-CVD	1989	0.037	0.8	AC8A	0.037	25
	9-9	TaC	RF-CVD	4351	0.032	1	SUS304	0.03	26
	9-10	Hf	RF-CVD	3499	0.068	1	SCM415	0.03	23
	9-11	Ta 炭化物	RF-CVD	3273	0.056	0.3	SCM415	0.033	23
	9-12	Zr 炭化物	RF-CVD	3361	0.007	0.8	SKD11	0.033	24
	9-13	Cr	RF-CVD	4586	0.092	0.8	SCM415	0.024	26
	9-14	Si	VAD	2401	0.007	0.6	SCM415	0.032	26
	9-15	Ta	VAD	2185	0.006	1	SCM415	0.042	22
	9-16	W	VAD	3940	0.124	0.8	SUS304	0.037	24
	9-17	Ti	VAD	3175	0.03	0.7	SKB51	0.036	25
	9-18	Zr	VAD	2773	0.009	0.6	SUS304	0.04	23
	9-19	ZrC	VAD	6595	0.06	0.64	SCM415	0.022	22
	9-20	Cr	VAD	3798	0.087	0.6	SCM415	0.031	27
	9-21	V	VAD	2877	0.079	0.7	AC8A	0.035	21

【0107】(試験例8)試験例1と同様の成膜方法にて前記表11、12に示す条件で成膜を行った。硬度測定、表面粗さの測定方法は試験例5で説明した通りである。摩擦係数は、ピンオンディスク試験機を用いて測定した。試験条件は、負荷重10N、速度26mm/s、総すべり距離290mm、直径6mmのSUJ2を相手材ピンとして、エンジンオイル中で摩擦係数を測定した。エンジンオイルは10W-40-SHで、試験温度は室温である。摩擦試験後の相手材摩耗量は、ピンについての摩耗痕の投影面積で代用した。

【0108】表20に表面粗さが $R_a=0.2$ を超え、ヌーブ

硬度が2000以上6000以下の被膜について、表面粗さ $R_a$ 、被膜硬度、基材種類、膜厚、摩擦係数についてまとめた。比較例として、 $R_a$ が0.2を超えて、かつヌーブ硬度が1738のアモルファスカーボン膜(比較例8-5)の摩擦係数を測定した。比較例8-5と比べると、摩擦係数が低減している。つまり、硬度が2000以上6000以下の被膜であれば、摩擦係数の低減に効果的である。

【0109】

【表20】

		成膜法	ヌーブ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	表面粗さ Ra (μm)	膜厚 (μm)	基材 種類	摩擦係数
比較例 8-5		VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.07
実施例	10-1	RF-CVD	4563	0.250	0.9	SUS304	0.042
	10-2	VAD	3655	0.225	0.63	SCM415	0.045
	10-3	VAD	2634	0.233	0.45	SKD51	0.048
	10-4	VAD	5867	0.246	1.65	S45C	0.042

【0110】表21に、ヌーブ硬度が2000以上6000以下であり、かつ $R_a$ が0.005以上0.2以下の被膜について表面粗さ $R_a$ 、被膜硬度、基材種類、膜厚、摩擦係数についてま

とめた。

【0111】

【表21】

		成膜法	ヌーブ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	表面粗さ Ra (μm)	膜厚 (μm)	基材 種類	摩擦係数
比較例 8-5		VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.07
実施例	11-1	RF-CVD	3587	0.165	1.79	SUS304	0.038
	11-2	RF-CVD	4567	0.070	2.65	S45C	0.036
	11-3	RF-CVD	4123	0.007	1.02	SCM415	0.026
	11-4	RF-CVD	2568	0.176	0.86	FC250	0.037
	11-5	RF-CVD	2236	0.093	0.53	SCM415	0.036
	11-6	RF-CVD	3235	0.065	0.46	S45C	0.032
	11-7	RF-CVD	2243	0.122	0.44	SKD51	0.046
	11-8	VAD	2689	0.096	0.3	SUS304	0.035
	11-9	VAD	3987	0.065	1.95	SCr415	0.032
	11-10	VAD	4359	0.042	1.65	AC8A	0.028
	11-11	VAD	3657	0.078	0.78	SKD11	0.03
	11-12	VAD	2697	0.165	0.66	PC250	0.038
	11-13	VAD	4867	0.086	0.35	SKD51	0.029
	11-14	VAD	2374	0.146	0.22	SUS304	0.046
	11-15	VAD	5682	0.032	1.88	SCr415	0.026
	11-16	VAD	3668	0.01	2.67	SCM415	0.031

【0112】図9に、硬度と摩擦係数の関係を示す。表20の比較例8-5を×、表面粗さRaが0.2を超える被膜を△、表面粗さRaが0.005以上、0.2以下の被膜を○としてプロットしている。ヌーブ硬度が2000以上6000以下であり、かつRaが0.005以上、0.2以下の範囲内である場合に最も摩擦係数が低くなっている。

【0113】表22に、表21に記載された試料について相手材ピンSUSJ2の摩擦量を示した。摩擦量は、ピン摩擦

部を荷重押しつけ方向からみた投影面積である。TiN（硬度1748、Ra=0.113）の相手材摩擦量によって各被膜の相手材摩擦量を規格化した値（摩擦量比=各被膜の相手材摩擦量/TiN（硬度1748、Ra=0.113）の相手材摩擦量）も表22に示した。

【0114】

【表22】

		成膜法	ヌーブ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	表面粗さ Ra (μm)	硬度×Ra	摩擦痕面積 (mm <sup>2</sup> )	摩擦量比
TiN		VAD	1748	0.113	197	0.45	1
TiN		VAD	2437	0.196	477	0.678	1.50
TiN		VAD	2265	0.152	344	0.586	1.30
実施例	12-1	RF-CVD	3587	0.165	591	0.476	1.06
	12-2	RF-CVD	4567	0.070	319	0.398	0.88
	12-3	RF-CVD	4123	0.007	28	0.144	0.32
	12-4	RF-CVD	2568	0.176	451	0.435	0.97
	12-5	RF-CVD	2236	0.093	207	0.316	0.70
	12-6	RF-CVD	3235	0.065	210	0.344	0.76
	12-7	RF-CVD	2243	0.122	273	0.374	0.83
	12-8	VAD	2689	0.096	258	0.31	0.69
	12-9	VAD	3987	0.065	259	0.335	0.74
	12-10	VAD	4359	0.042	183	0.304	0.68
	12-11	VAD	3657	0.078	285	0.366	0.81
	12-12	VAD	2697	0.165	445	0.426	0.95
	12-13	VAD	4867	0.086	418	0.401	0.89
	12-14	VAD	2374	0.146	346	0.405	0.9
	12-15	VAD	5682	0.032	181	0.267	0.59
	12-16	VAD	3668	0.01	36	0.223	0.50

【0115】図10にRa (μm) × Hk (kg/mm<sup>2</sup>) と摩擦量比との関係をプロットした。その結果、アモルファスカーボン膜は、Ra (μm) × Hk (kg/mm<sup>2</sup>) に摩擦量比が比例していることがわかった。また、同じRa (μm) × Hk (kg/mm<sup>2</sup>) であっても、アモルファスカーボン膜は、TiNやCrN、(Ti, Al)N膜に比べて、相手攻撃性が低いことがわかった。アモルファスカーボン膜が、その他の窒化物よりも低い相手攻撃性を持つためには、Ra

(μm) × Hk (kg/mm<sup>2</sup>) が500以下であれば良い。従って、低摩擦係数と共に低い相手攻撃性を達成しようとするならば、Ra (μm) × Hk (kg/mm<sup>2</sup>) = Aとした場合に、数値Aが500以下であることを満たす被膜であることが望ましいことがわかる。

【0116】（試験例9）試験例6と同様の方法・条件により中間層を形成する。その後、RF励起プラズマCVD法または真空アーク放電蒸着法によってアモルファスカ

ーボン被膜を形成する。RF励起プラズマCVD法、及び真空アーク放電蒸着法の成膜方法、成膜条件は試験例5によるものとする。

【0117】摩擦係数の測定も試験例1のピンオンディスク試験と同条件で行った。表23、24に、中間層、中間層膜厚、表面粗さRa、被膜硬度、基材種類、膜厚、摩擦係数についてまとめた。図11に、硬度と摩擦係数の関係を示す。表20の比較例5を×、表面粗さRaが0.2を超えるまたは0.005未満の被膜を△、表面粗さRaが0.005以

上、0.2以下の被膜を○としてプロットしている。ヌーブ硬度が2000～6000の範囲内であり、かつRaが0.005以上、0.2以下の範囲内である場合に最も摩擦係数が低くなっている。これは試験例8と同様の結果であり、中間層を導入することは、摩擦係数に何ら悪影響を与えなかった。

【0118】

【表23】

	中間層種類	中間層膜厚(μm)	成膜法	ヌーブ硬度(kg/mm <sup>2</sup> )	表面粗さRa(μm)	膜厚(μm)	基材種類	摩擦係数
比較例 8-5	-	-	VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.07
実施例	13-1	Si	RF-CVD	2467	0.25	1.64	SUS304	0.057
	13-2	Ti	RF-CVD	5734	0.37	0.57	SCM415	0.053
	13-3	Ta	RF-CVD	2673	0.48	0.88	S45C	0.064
	13-4	W	RF-CVD	3514	0.35	0.93	FC250	0.053
	13-5	Cr	RF-CVD	3577	0.32	0.84	SCM415	0.051
	13-6	Ti	RF-CVD	2643	0.193	1.02	SKD11	0.043
	13-7	Cr	RF-CVD	3644	0.067	0.87	SCM415	0.063
	13-8	V	RF-CVD	2141	0.045	0.94	SKH51	0.061
	13-9	Ta	RF-CVD	2765	0.164	0.74	SCM415	0.037
	13-10	Zr	RF-CVD	3856	0.034	0.36	SUS304	0.038
	13-11	Ta	RF-CVD	4675	0.056	1.86	S45C	0.032
	13-12	TaC	RF-CVD	4387	0.078	0.93	SCr436	0.027
	13-13	Si	RF-CVD	3678	0.097	0.78	SKH51	0.033
	13-14	Si	RF-CVD	5748	0.009	0.77	SUS304	0.037
	13-15	W炭化物	RF-CVD	2764	0.057	1.06	SCM415	0.047
	13-16	Nb	RF-CVD	2846	0.137	1.13	SCr436	0.045
	13-17	Hf	RF-CVD	2235	0.168	1.04	S45C	0.052
	13-18	W	RF-CVD	3387	0.045	0.98	SCM415	0.038
	13-19	Nb	RF-CVD	3984	0.069	0.96	SCM415	0.034
	13-20	TaC	RF-CVD	4725	0.082	0.54	AC8A	0.03

【0119】

【表24】

	中間層種類	中間層膜厚(μm)	成膜法	ヌーブ硬度(kg/mm <sup>2</sup> )	表面粗さRa(μm)	膜厚(μm)	基材種類	摩擦係数
比較例 8-5	-	-	VAD	1738	0.26	1.1	SUS304	0.07
実施例	13-21	Hf炭化物	RF-CVD	4631	0.196	0.26	SKD11	0.033
	13-22	Ta炭化物	RF-CVD	2137	0.164	0.79	SUS304	0.057
	13-23	Zr炭化物	RF-CVD	3374	0.024	1.66	S45C	0.041
	13-24	Ti	VAD	3584	0.056	1.37	SCM415	0.038
	13-25	Ti	VAD	5872	0.072	0.31	SKD11	0.032
	13-26	Cr	VAD	4235	0.084	0.67	SCM415	0.031
	13-27	Cr炭化物	VAD	3798	0.097	0.77	SCM415	0.034
	13-28	V	VAD	2858	0.115	0.88	SKD11	0.037
	13-29	Si	VAD	5362	0.041	1.11	SUS304	0.036
	13-30	Si	VAD	3124	0.036	1.68	SCr436	0.042
	13-31	Si	VAD	2174	0.157	0.54	FC250	0.053
	13-32	Nb	VAD	2586	0.007	0.24	SUS304	0.048
	13-33	Nb	VAD	3647	0.125	0.13	SCM415	0.041
	13-34	W	VAD	4768	0.053	0.88	SKD11	0.03
	13-35	W	VAD	4986	0.074	1.36	SCM415	0.028
	13-36	Zr	VAD	5634	0.082	1.87	S45C	0.027
	13-37	Zr	VAD	2764	0.033	0.63	SUS304	0.045
	13-38	Hf	VAD	5896	0.048	0.67	SCr436	0.03
	13-39	W炭化物	VAD	2343	0.135	1.38	AC8A	0.052
	13-40	Nb炭化物	VAD	2854	0.164	0.74	SCM415	0.044
	13-41	Ti炭化物	VAD	3763	0.074	0.89	SKH51	0.035

【0120】(試験例10) 試験例7と同様の方法によ

りスクラッチ試験を行い、基材と被膜の密着力を調べ

た。試験方法・条件は試験例7と同様である。結果を表25、26に示す。比較例として、中間層を形成せず、直接基材上に形成したアモルファスカーボン膜を示す。中間層の導入により、密着力が増加していることがわかつ

た。

【0121】

【表25】

		中間層 種類	中間層 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	成膜法	ヌーブ硬度 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	基材 種類	摩擦係数	臨界剥離 荷重 ( $\text{N}$ )
比較例 7-3		-	-	RF-CVD	2564	0.045	0.8	S45C	0.034	15
比較例 7-4		-	-	VAD	3542	0.035	0.8	SUS304	0.036	12
実施例	14-1	Ti	0.53	RF-CVD	2643	0.193	1.02	SKD11	0.043	28
	14-2	Zr	0.12	RF-CVD	3856	0.034	0.36	SUS304	0.038	26
	14-3	Ta	0.7	RF-CVD	4675	0.058	1.86	S45C	0.032	25
	14-4	Si	0.53	RF-CVD	5748	0.009	0.77	SUS304	0.037	24
	14-5	W 炭化物	0.89	RF-CVD	2764	0.057	1.06	SCM415	0.047	27
	14-6	Hf	0.87	RF-CVD	2235	0.168	1.04	S45C	0.052	29
	14-7	W	0.59	RF-CVD	3387	0.045	0.98	SCM415	0.038	27
	14-8	Nb	0.35	RF-CVD	3984	0.069	0.96	SCM415	0.034	26
	14-9	TaC	0.61	RF-CVD	4725	0.082	0.54	AC8A	0.03	24
	14-10	Hf 炭化物	0.26	RF-CVD	4631	0.196	0.26	SKD11	0.033	25
	14-11	Ta 炭化物	0.49	RF-CVD	2137	0.164	0.79	SUS304	0.057	25
	14-12	Zr 炭化物	0.85	RF-CVD	3374	0.024	1.66	S45C	0.041	25
	14-13	Cr	0.23	RF-CVD	3644	0.067	0.87	SCM415	0.063	29
	14-14	V	0.57	RF-CVD	2141	0.045	0.94	SKH51	0.061	25

【0122】

【表26】

		中間層 種類	中間層 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	成膜法	ヌーブ硬度 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	基材 種類	摩擦係数	臨界剥離 荷重 OO
比較例 7-3		-	-	RP-CVD	2564	0.045	0.8	S45C	0.034	15
比較例 7-4		-	-	VAD	3542	0.035	0.8	SUS304	0.036	12
実施例	14-15	Ti	0.77	VAD	3584	0.066	1.37	SCM415	0.038	28
	14-16	Si	0.26	VAD	5362	0.041	1.11	SUS304	0.036	30
	14-17	Nb	0.66	VAD	3647	0.125	0.13	SCM415	0.041	26
	14-18	W	0.53	VAD	4768	0.053	0.88	SKD11	0.03	27
	14-19	Zr	0.51	VAD	2764	0.033	0.63	SUS304	0.045	28
	14-20	Hf	0.84	VAD	5896	0.048	0.67	SCr436	0.03	23
	14-21	Cr	0.15	VAD	4235	0.084	0.67	SCM415	0.031	28
	14-22	Cr 炭化物	0.12	VAD	3798	0.097	0.77	SCM415	0.034	27
	14-23	V	0.43	VAD	2858	0.115	0.88	SKD11	0.037	24
	14-24	W 炭化物	0.53	VAD	2343	0.135	1.38	AC8A	0.052	25
	14-25	Nb 炭化物	0.59	VAD	2854	0.164	0.74	SCM415	0.044	26
	14-26	Ti 炭化物	0.74	VAD	3763	0.074	0.89	SKH51	0.035	24

【0123】(試験例11)次に、上記被膜をエンジン部品のカム上に形成し、モータリング試験によりトルクを測定した。実施例5-3、6-2、6-6、7-5、7-16、8-14、8-38についてモータリング試験を行ったところ、比較例5-1と比較して10～30%のトルク低減が確認された。

【0124】(試験例12)成膜は、RFマグネトロンスパッタリング(SP)法、アンバランスマグネトロンスパッタリング(UBM)法、真空アーク放電蒸着法(VAD)法、熱フィラメントCVD(HCVD)法により形成した。基材は、高速度鋼、ステンレス鋼、SKD等の鉄系合金、アルミニウム合金、鉄系焼結体を用いた。基材の表面を清浄にするために、アセトン中で超音波洗浄を10分以上行う。

【0125】RFマグネトロンスパッタリング法には、固

体炭素ターゲットを使用し、Arガス雰囲気中で成膜を行った。ターゲット及び基材ホルダーには、RF電力を印加できる。実施例は、基材印加バイアス150W以下、雰囲気圧力4Pa以下、基板温度873K以下にて各条件を変化させることで、任意のラマンスペクトル形状を有する硬質カーボン被膜を作製することができた。

【0126】一方、アンバランスマグネトロンスパッタリング法では、原料に固体炭素ターゲットを、雰囲気中に $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ を0～50%添加したアルゴンガスを導入し、ターゲットにパルスDCを印加して、基材にもパルスまたはノンパルスDCを印加した。実施例は、基材印加バイアス600V以下、雰囲気圧力4Pa以下、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 添加量、基板温度873K以下にて各条件を変化させることで、任意のラマンスペクトル形状を有す

る硬質カーボン被膜を作製することができた。

【0127】真空アーク放電蒸着法においても、固体炭素ターゲットを使用して、成膜を行った。真空またはArなどの不活性ガス雰囲気中で炭素ターゲット表面に陰極アーク放電を発生、炭素を気化させる。そして、気化した炭素はアークプラズマによりイオン化、活性化し、負に印加された基材上に到達し硬質カーボン膜が堆積する。実施例は、雰囲気圧力4Pa以下、基材温度873K以下、基材電圧300V以下にて各条件を変化させることで任意のラマンスペクトル形状を有する硬質カーボン被膜を作製することができた。

【0128】熱フィラメントCVD法は、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$  及び  $\text{C}_2\text{H}_2$  から選択したガスを原料として、水素雰囲気中で成膜を行った。このときの雰囲気圧力、フィラメント-基材距離、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  量を変更することで、任意のラマンスペクトル形状を有する硬質カーボン被膜を作製することができた。特に、実施例は  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  量を50vol%以下とすることで実現できる。

【0129】以上の方法により、厚さの異なる硬質カーボン膜を形成した。得られた被膜は、514.5nmの波長を

持つアルゴンイオンレーザーによって、ラマン分光分析を行う。得られたスペクトルに対して、バックグラウンドの除去とガウス関数による波形分離とを行い、ピーク強度、ピーク積分強度を算出した。ピークは、 $500\text{cm}^{-1}$  ~  $1000\text{cm}^{-1}$  の間、 $1340\text{cm}^{-1}$  付近、 $1560\text{cm}^{-1}$  付近に存在する3つのピークに分離される。

【0130】得られた硬質カーボン膜につき、ピン・オン・ディスク法による摩擦摩耗試験を行なった。雰囲気は、ガソリン油、軽油及びエンジンオイル10W-30SGの滴下による潤滑とし、硬質カーボン膜をディスク、相手材は先端曲率半径R3mmのSUJ2製ピン、加重10N、回転速度250rpm（揺動速度50mm/sec）、回転回数5万回とした。5万回の揺動試験終了時に摩擦係数を、揺動試験後にディスク摩耗痕の形状を表面粗さ計で測定し、その幾何学的形状から摩耗断面積を算出した。そして、比較例12-4の摩耗量を1としたときの各膜の摩耗量を表に示した。併せて各硬質カーボン膜の膜厚ならびに水素含有量も測定した。その結果を表27、28に示す。

【0131】

【表27】

比較例	12-1	1600/ 11340	S600/ S1340	S1340/ S1560	11340/ 11560	SPピークの ピーク位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	基材	潤滑油	成膜法	摩擦 係数	摩耗量	水素含 有率 (at%)
		0.015	0.006	5.1	1.8	1552	2.2	$\text{Si}_3\text{N}_4$	エンジン油	SP	0.06	0.7	22
	12-2	0.01	0.007	4.5	1.6	1556	9.8	$\text{Al}_2\text{O}_3$	エンジン油	ECVD	0.06	0.7	35
	12-3	0.001	0.001	5.5	2.2	1552	1.5	SCM415	軽油	VAD	0.08	0.9	28
	12-4	0	0	6	2.5	1549	0.7	SUS304	ガソリン	UBM	0.07	1	29
実施例	12-1	0.03					0.5	S45c	ガソリン	SP	0.06	0.5	0
	12-2	0.4					0.2	SKH51	エンジン油	UBM	0.05	0.5	15
	12-3	1.5					0.8	FC450	エンジン油	SP	0.04	0.4	0
	12-4	2.2					1.2	SCM415	エンジン油	VAD	0.04	0.4	0
	12-5		0.02				1	SKD11	エンジン油	UBM	0.05	0.5	11
	12-6		0.1				1.4	S45c	軽油	ECVD	0.06	0.4	18
	12-7		1.2				1.2	SUS304	エンジン油	SP	0.04	0.4	0
	12-8		2.4				2.4	SCM415	エンジン油	VAD	0.04	0.3	0
	12-9			2.8			6.8	$\text{Si}_3\text{N}_4$	エンジン油	ECVD	0.03	0.5	10
	12-10			0.1			3.1	SUS304	エンジン油	VAD	0.03	0.4	0
	12-11			1.2			0.8	SCM415	エンジン油	UBM	0.04	0.4	10
	12-12			2.4			0.9	$\text{Al}_2\text{O}_3$	エンジン油	SP	0.05	0.3	0
	12-13				1.1		0.7	SUS304	エンジン油	UBM	0.03	0.5	4
	12-14				0.7		0.4	SKH51	エンジン油	SP	0.04	0.4	0

【0132】

【表28】

		1600/ I1340	S600/ S1340	SI340/ SI560	I1340/ I1560	SP <sup>3</sup> ビ-ラの ビ-ラ位置 (cm <sup>-1</sup> )	膜厚 (μm)	基材	潤滑油	成膜法	摩擦 係数	摩擦量	水素含 有量 (at%)
実 施 例	12-15				0.5		1	SCM415	エンジン油	VAD	0.05	0.3	0
	12-16				0.12		1.3	FC450	軽油	SP	0.06	0.7	0
	12-17					1564	0.1	SUS304	エンジン油	UBM	0.05	0.4	11
	12-18					1568	1.2	SCM415	ガソリン	SP	0.05	0.4	0
	12-19					1572	5.6	FC450	エンジン油	VAD	0.04	0.3	0
	12-20					1578	7.6	SUS304	エンジン油	VAD	0.04	0.3	0
	12-21	0.2		2.9			1	SKH51	軽油	HCVD	0.05	0.8	19
	12-22	2		0.3			0.8	SUS304	エンジン油	SP	0.03	0.3	0
	12-23		0.01	2.7			0.6	S45c	エンジン油	SP	0.03	0.4	0
	12-24		2.5	0.45			0.9	SCM415	エンジン油	VAD	0.04	0.3	0
	12-25	0.1			1		1	SKD51	エンジン油	UBM	0.05	0.4	4
	12-26	2.4			0.11		1.2	FC450	ガソリン	SP	0.04	0.9	0
	12-27		0.05		0.8		1.5	S45c	エンジン油	UBM	0.03	0.4	0
	12-28		2.5		0.3		1.8	AC8A	エンジン油	SP	0.04	0.3	0
	12-29	0.8		1.2		1564	2	SUS304	ガソリン	UBM	0.04	0.8	0
	12-30	0.4			1.1	1568	1	SKD11	軽油	SP	0.04	0.6	0
	12-31		2.1	0.4		1572	0.8	SCM415	エンジン油	VAD	0.03	0.3	0
	12-32		2.2		0.6	1578	0.4	SKH51	エンジン油	SP	0.02	0.3	0

【0133】(試験例13) 続いて、φ8mmの軸の外周に、実施例12-2、4、8、10、16、20、22、23、25、27、29、31の硬質カーボン被膜を形成した。その後、窒化ケイ素製またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製の軸受と組み合わせてエンジンオイル10W-30SGの滴下による潤滑下で使用した。比較例12-1〜4のカーボン被膜を形成したものと比較して、破壊寿命及び摩擦量は、1.5〜4倍になった。

【0134】(試験例14) 次に、アルミ合金AC8A製のエンジンのピストンスカート部に、実施例12-2、4、8、10、16、20、22、23、25、27、29、31の硬質カーボン被膜を形成し、エンジンオイル10W-30SGの滴下による潤滑下で使用した。これらの摩擦抵抗を測定したところ、比較例12-1〜4に比べて2〜8割程度の摩擦係数低減が見られた。

【0135】(試験例15) 次に、バルブにおけるシム

表面に実施例12-3、7、11、16、20、21、24、26、28、30の硬質カーボン被膜を形成し、エンジンオイル10W-30SGの滴下による潤滑下で使用してカムのトルクを測定した。比較例12-1〜4の被膜を形成したものと比較して1.5〜6割程度の減少が見られた。

【0136】(試験例16) 試験例12と同様の成膜法で基材上に硬質被膜を作製し、同様の試験で摩擦係数および摩擦量の測定を行った。摩擦量は比較例16-1の摩擦量を1として規格化している。また、得られた硬質被膜について密度も求めた。密度は、成膜前後の基板の重量変化を析出体積で割って求めた。各試験条件と結果を表29に示す。

【0137】

【表29】

		密度 (g/cm <sup>3</sup> )	膜厚 (μm)	基材	潤滑油	成膜法	摩擦係数	摩擦量
比 較 例	16-1	2.4	1.5	SCM415	エンジン油	SP	0.06	0.7
					ガソリン		0.08	0.9
					軽油		0.09	1
実 施 例	16-1	2.7	3	SCM415	エンジン油	SP	0.05	0.6
	16-2	3.0	1.2	SKH51	ガソリン	VAD	0.06	0.7
	16-3	3.2	1.3	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	エンジン油	UBM	0.03	0.2
	16-4	3.5	0.6	SCM415	エンジン油	VAD	0.04	0.3
	16-5	2.6	0.4	SUS304	軽油	SP	0.06	0.7
	16-6	2.8	6.7	S45c	エンジン油	HCVD	0.05	0.6
	16-7	3.4	3.2	SKD11	エンジン油	VAD	0.04	0.5
	16-8	3.3	0.8	AC <sub>8</sub> A	エンジン油	SP	0.05	0.6
	16-9	3.2	9.8	SKH51	エンジン油	HCVD	0.04	0.3
	16-10	3.2	0.1	FC450	エンジン油	UBM	0.05	0.5

【0138】この表に示すように、密度が2.6g/cm<sup>3</sup>以

上である各実施例は、いずれも比較例16-1に比べて摩擦



係数が小さく、磨耗量も少ないことがわかる。

【0139】(試験例17) 試験例12と同様の成膜法で基材上に硬質被膜を作製し、同様の試験で摩擦係数および磨耗量の測定を行った。磨耗量は比較例17-1の磨耗量を1として規格化している。また、得られた硬質被膜についてSP<sup>2</sup>結合を有する炭素成分量も求めた。この炭素

成分量は、EELSにより試料のスペクトルにおいてSP<sup>2</sup>結合炭素に起因するピークの強度を、グラファイトの場合(100at.%)のピーク強度で規格化して求めた。各試験条件と結果を表30に示す。

【0140】

【表30】

		SP <sup>2</sup> 結合比 (at.%)	膜厚 (μm)	基材	潤滑油	成膜法	摩擦係数	磨耗量
比較例	17-1	50	1.5	SUS304	エンジン油	SP	0.06	1
実施例	17-1	20	6.5	SCM415	エンジン油	SP	0.04	0.6
	17-2	15	0.5	SUS304	エンジン油	VAD	0.04	0.7
	17-3	25	0.1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	エンジン油	UBM	0.03	0.2
	17-4	10	1.2	SKH51	エンジン油	HCVD	0.04	0.3
	17-5	5	2.5	FC450	エンジン油	UBM	0.05	0.5

【0141】この表に示すように、SP<sup>2</sup>結合を有する炭素成分が1~40at.%の範囲内である各実施例は、比較例17-1に比べて摩擦係数が小さく、磨耗量も少ないことがわかる。

【0142】尚、本発明の硬質被膜及び被覆部品は、上述の具体例にのみ限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。

【0143】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、基材表面に炭素を主成分とする被膜を設け、潤滑剤の存在下で用いることで、摩擦係数を低減させ、耐摩耗性を高めることができる。従って、耐摩耗性、摺動特性、耐食性および表面保護機能向上のため、産業、一般家庭分野において潤滑油を介して利用される摺動部材としての利用が期待される。特に、自動車のエンジン、燃料ポンプ、各種機械などの摺動部に利用することが期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】DLCのみからなる被覆を有する本発明摺動部材の断面図である。

【図2】DLCと他の化合物が結合した被覆を有する本発明摺動部材の断面図である。

【図3】(A)はDLCのみからなる層の中に他の化合物が粒状に複合された本発明摺動部材の断面図で、(B)はDLCのみからなる層と他の化合物層とを積層構造にした本発明主導部材の断面図である。

【図4】(A)は残部中に粒状部が複合された本発明摺動部材の断面図で、(B)は第一層と第二層とを積層構造にした本発明主導部材の断面図である。

【図5】RF励起プラズマCVD装置の概略図である。

【図6】真空アーク放電蒸着装置の概略図である。

【図7】ヌープ硬度が1800以上8000以下であり、かつRaが0.005以上0.2以下の被膜について硬度と摩擦係数の関係を示すグラフである。

【図8】中間層を形成した本発明被膜における硬度と摩擦係数の関係を示すグラフである。

【図9】ヌープ硬度が2000以上6000以下であり、かつRaが0.005以上0.2以下の被膜について硬度と摩擦係数の関係を示すグラフである。

【図10】Ra×Hkと磨耗量比との関係を示すグラフである。

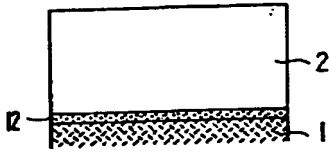
【図11】中間層を形成した本発明被膜における硬度と摩擦係数の関係を示すグラフである。

【図12】応力とSP<sup>3</sup>ピーク位置の関係を示すグラフである。

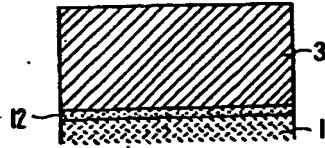
【符号の説明】

- 1 基材 2 被覆 3 化合物層 4 炭素と窒素のみからなる被覆層
- 5 他の化合物粒子 6 炭素と窒素のみからなる被覆層
- 7 他の化合物層 8 粒状部 9 残部 10 第一層
- 11 第二層
- 12 中間層 21、30 真空槽 22、32 基材ホルダ 23 ヒーター
- 24 高周波電源 25、34、35 直流電源 26、36 ガス導入口
- 27、37 ガス排気口 28、38 基材 31 回転テーブル
- 33 ターゲット

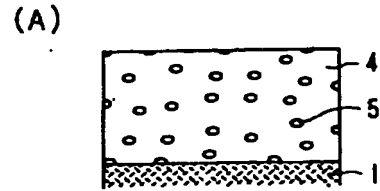
【図1】



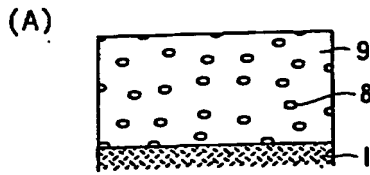
【図2】



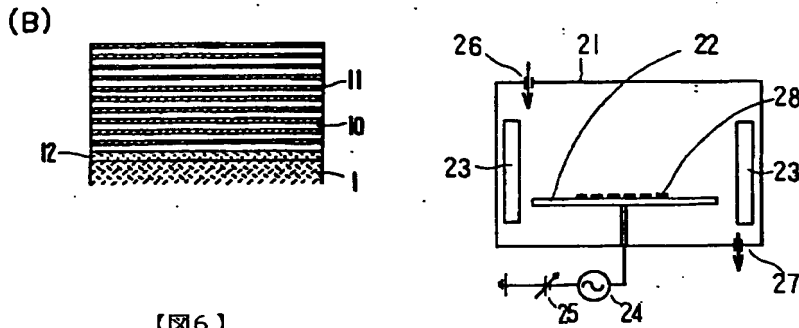
【図3】



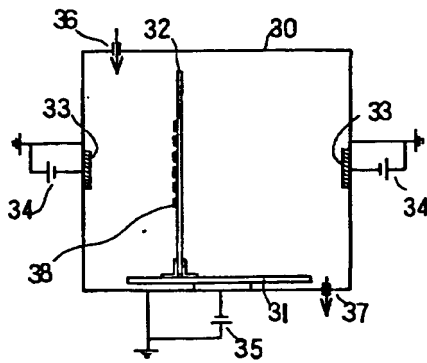
【図4】



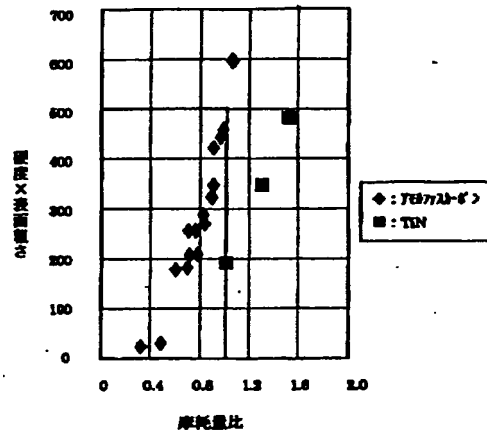
【図5】



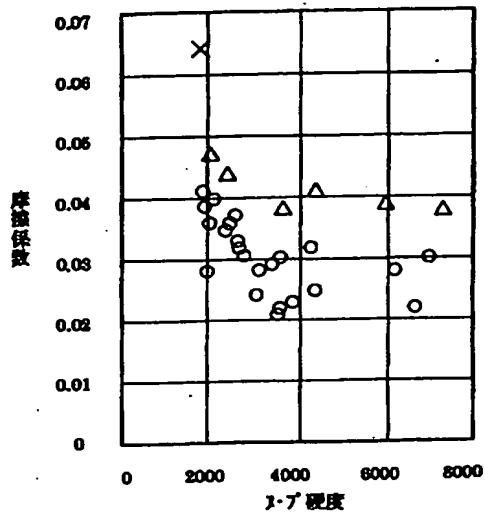
【図6】



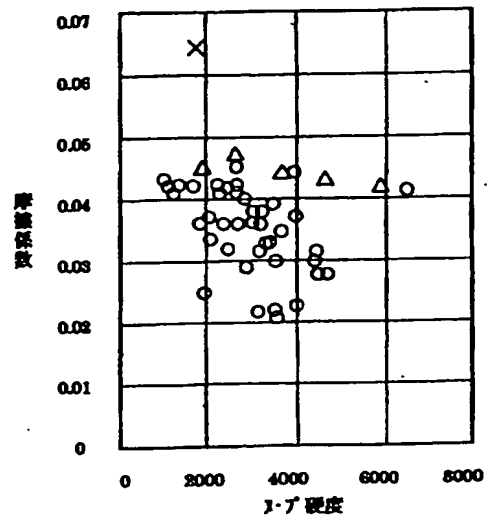
【図10】



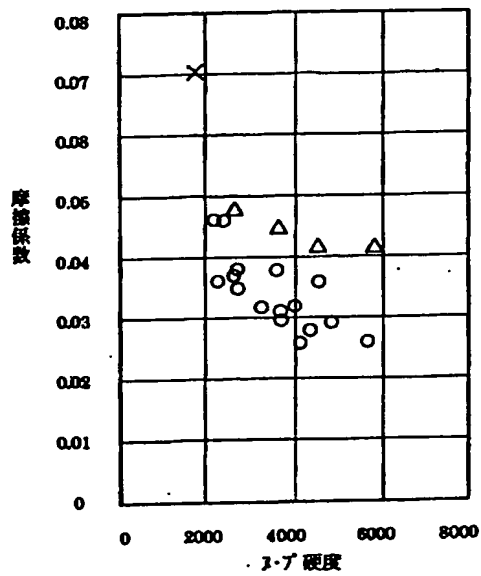
【図7】



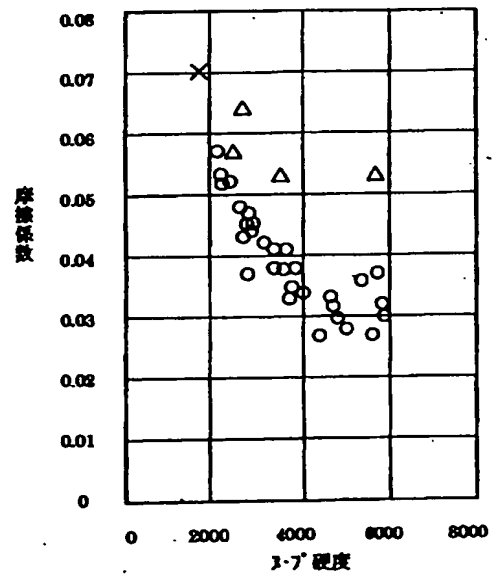
【図8】



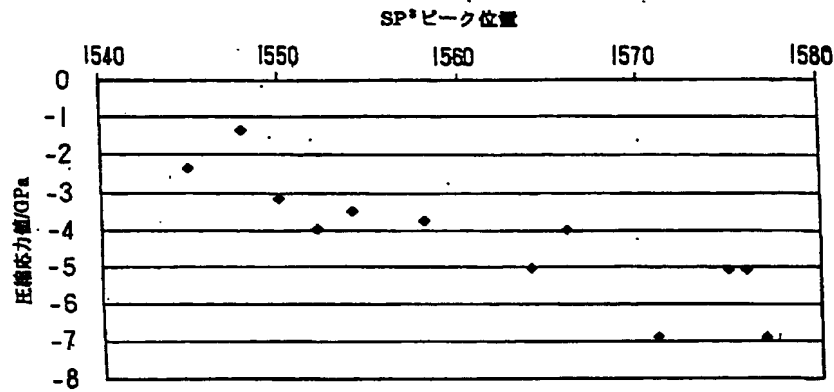
【図9】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームド (参考)
C 2 3 C	14/06	C 2 3 C	14/06
	16/27		16/27
	16/30		16/30
	28/00		28/00
// C 1 0 N	30:06	C 1 0 N	30:06
	30:12		30:12
	40:02		40:02

Fターム(参考) 4H104 AA04A AA08A AA12A AA17A  
 AA21A BA03A EA08A FA03  
 FA04 FA05 FA06 FA08 JA01  
 LA03 LA06 PA01 PA33 PA34  
 QA12 RA01  
 4K029 AA02 AA04 BA01 BA03 BA06  
 BA07 BA09 BA11 BA12 BA16  
 BA17 BA34 BA35 BA54 BA55  
 BA58 BB02 BB10 BC02 BD04  
 EA01  
 4K030 BA02 BA10 BA18 BA22 BA27  
 BA36 BA37 BA38 BA41 BA56  
 BA57 BA58 BB05 CA02 CA03  
 CA05 JA01 LA01 LA23  
 4K044 AA02 AA03 AA06 AA09 AA13  
 BA02 BA10 BA11 BA13 BA18  
 BB02 BB17 BC01 BC02 BC06  
 CA13 CA14